

Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Science et génie des matériaux

Présentée et soutenue par :

Sarata CISSE

le : mercredi 18 juillet 2012

Titre :

Influence de la localisation de la déformation plastique sur la Corrosion sous Contrainte des aciers inoxydables. Application à l'IASCC des internes de cuve

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Institut Carnot CIRIMAT

Directeur(s) de Thèse :

Pr. Eric ANDRIEU, Professeur, ENSIACET, Toulouse - directeur de thèse

Dr. Lydia LAFFONT, Maître de conférence, ENSIACET, Toulouse - co-directrice de thèse

Rapporteurs :

Dr. Jérôme CREPIN, Maître assistant, Mines Paris - Rapporteur

Pr. Xavier FEUGAS, Professeur, LEMMA La Rochelle - Rapporteur

Membre(s) du jury :

Pr. Yves WOUTERS, Professeur, SIMPA, Grenoble - Président

Dr. Denis DELAGNES, Maître assistant, Mines Albi - Examineur

Dr. Catherine GUERRE, Ingénieur de recherche, CEA Saclay - Examinatrice

Dr. Benoît TANGUY, Ingénieur de recherche, CEA Saclay - co-encadrant

Remerciements

Au moment où j'écris ces lignes, trois ans d'une forte expérience scientifique se sont écoulées, expérience scientifique mais également d'une expérience personnelle tout aussi intense et enrichissante. Comme le veut l'usage, il est donc arrivé le moment de tirer certes un bilan sur ces années de travail, mais également de rendre hommage à toutes les personnes qui ont, de près ou de loin contribué à cette épopée. Alors, la difficulté qui se pose dès à présent à moi est que je suis peu encline à faire des remerciements avec la belle plume qu'il faut et toute la dose de poésie nécessaire à toutes les personnes qui le méritent. Je m'en excuse donc d'avance, en particulier auprès des personnes que je n'aurai pas pu citer ou de celles qui se sont senties oubliées, cela n'aura pas été fait intentionnellement.

Je profite donc de ces lignes pour remercier chaleureusement M. le Professeur Yves Wouters de l'INP Grenoble pour avoir présidé ce jury de thèse. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à M. Xaviers Feaugas du Laboratoire d'Études des Matériaux en Milieux Agressifs (La Rochelle) et M. Jérôme Crépin du Centre des Matériaux des Mines Paris qui ont été les rapporteurs de ce travail. Mes remerciements vont également à M. Denis Delagnes de l'école des Mines d'Albi-Carmaux et Mme Catherine Guerre Ingénieur de recherche au CEA Saclay pour avoir accepté d'intégrer mon jury de thèse.

J'adresse mes remerciements particuliers à Benoît Tanguy, mon responsable de thèse au CEA Saclay, qui a été mon premier contact avec la recherche et l'IASCC en particulier. Je passé le plus clair de mon temps au CEA à ses côtés lors de cette thèse, cela implique qu'il ait été celui avec lequel j'ai partagé les mauvaises nouvelles, les déceptions et les regrets. Il a toujours su me remotiver, me prodiguer des conseils pour que j'avance malgré tout. Merci pour l'apport scientifique, technique et humain. J'en profite pour remercier Anne Terlain et Xavier Averty successivement chef de du SEMI et chef du LCMI au moment de débiter la thèse, qui m'ont apporté leur confiance et ont contribué au bon déroulement de l'étude. Je remercie les membres du LCMI (David Leboulch, Roger Limon, Annie Soniak, Gaëlle Garniel, Yannick Robert...) avec qui j'ai partagé le labo et qui m'ont rendu la vie agréable pendant cette période, en plus de leurs précieux apports sur les sujets ayant trait aux matériaux irradiés.

Je suis également très reconnaissante à Eric Andrieu mon directeur de thèse et je souhaitais le lui témoigner très sincèrement. Son encadrement scientifique de haute facture n'est plus à démontrer (vu son expérience reconnue et comme en témoignent le nombre de thèses qu'il a dirigées), cela n'empêche qu'il est très simple, accessible et attachant. J'ai vraiment apprécié toutes les réunions d'avancement tenues soit à Saclay, soit à Toulouse, réunion pendant lesquelles le moindre essai réalisé était sources d'idées nouvelles, d'orientations nouvelles pour les travaux.

Je le remercie également pour l'aide extra professionnelle qu'il m'a fournie, ma situation administrative n'étant pas des plus simples, il s'est engagé pour moi bien des fois et je ne le remercierai jamais assez pour cela.

Je souhaiterais également exprimer ma gratitude à Lydia Laffont, ma co directrice de thèse. Elle m'a énormément apporté du point de vue de la Microscopie Electronique en Transmission. Je garde en mémoire toutes nos discussions sur cette fameuse phase γ' ($\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$) que nous avons tellement recherchée au MET...Elle m'a transmis le goût de la caractérisation fine et cela me sera très utile pour la suite de ma carrière. Je la remercie également pour avoir été ma « substitut » sur place à Toulouse pour toutes les démarches administratives quand je ne pouvais y être.

Ces travaux ont été menés entre plusieurs sites et laboratoires donc ceux implantés au CEA Saclay et au CIRIMAT Toulouse. Cela m'a conduit à rencontrer de nombreuses personnes aux domaines de compétences variés et diverses dont le concours a été fondamental pour mes travaux. Parmi ces personnes figurent Emmanuel Herms et Catherine Guerre qui m'ont accueilli au SCCME/LECA ainsi que leurs équipes avec lesquelles j'ai collaboré sur la partie oxydation et corrosion sous contraintes pour la manipulation souvent délicate des équipements sous pression (Anne Maquigon, Frédérique Datchary, Vincent Amicel, Matthias Rousseau entre autres). Je les remercie tous vivement et chaleureusement.

J'ai remercie également très sincèrement Françoise Barcelo (EBSD), Véronique Rabot (MO), Thomas Guilbet (Traitements Thermiques) avec qui j'ai eu à collaborer au SRMA.

A Toulouse, Marie Christine Lafont m'a initié aux joies du MET, depuis la préparation des lames MET à la réalisation des belles micrographies ! Combien d'après midi avons-nous passé dans l'obscurité à « fouiller » dans la matrice des différents aciers que nous avons eu à sonder, le tout dans la bonne humeur? Je la remercie de tout cœur et merci pour la petite télé...

Encore une fois, je remercie tous ceux que j'aurai pu oublier et qui ont techniquement contribué à ces travaux.

Comme mentionné plus haut, j'ai passé mon temps entre deux endroits que j'ai partagés avec des gens qui me sont devenus chers par la force des choses : le bureau 120 du LCMI et le bureau des thésards au LECA (sans compter mes nombreux déplacements au CIRIMAT). Si l'ambiance a été au rendez vous et que cela a été un plaisir de les rejoindre chaque matin, je le dois sans doute à Arthur et Nathanaël (bureau 120) et Vaitéa, Thomas et Laura !!! Merci à eux, j'ai gagné des amis de galère et de joie, entre les longues rigolades du début d'après midi et les encouragements lors des périodes creuses. Laurita, on se retrouvera sans doute, à Dakar à faire le tour des marchés folkloriques...

Enfin, je ne peux terminer sans une pensée à ma maman et mes deux frangins (Abdou et Cheikh), vous avez été ma source principale de motivation, depuis près de 10 ans que je vous ai quittés, vous êtes le moteur qui me fait faire un pas après l'autre et atteindre les objectifs ; longue vie à vous!

Et pour vraiment finir, merci à mon chéri Seydina, sans qui l'aventure n'aurait sans doute pas été aussi belle. Il a été mon soutien, l'épaule sur laquelle j'ai pleuré pendant de longs moments, en proie à l'angoisse de l'échec. J'espère qu'on partagera bien d'autres aventures de la vie...

A mon Papa adoré qui a rejoint les cieux trop tôt, beaucoup trop tôt...

Résumé

L'état de surface des vis de liaison des internes de cuve du circuit primaire des REP (Réacteurs à Eau Pressurisée) en 316L en service correspond à une finition d'usinage par rectification. Ces vis sont affectées par l'IASCC (Corrosion Sous contrainte Assistée par l'Irradiation). Le processus d'amorçage de la fissuration est fonction de l'oxydation externe, de l'état de surface et des interactions de la couche d'oxyde avec la localisation de la plasticité.

Un des objectifs de cette étude est déterminer l'influence de la préparation de surface sur la cinétique de croissance des couches d'oxyde et la réactivité de surface en général des nuances de type 304, 316 exposées en milieu primaire des REP à 340°C. Le second objectif est de déterminer l'influence de la localisation de la déformation sur la CSC (Corrosion Sous Contraintes) des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire des REP. En effet, la microstructure représentative de ces nuances irradiées correspond à une microstructure à déformation localisée dans des bandes de déformation dépourvues de défauts d'irradiation. Afin de reproduire cette microstructure représentative sur le matériau modèle de l'étude (l'acier austénitique inoxydable A286 durci par la précipitation de la phase γ' $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$) sans avoir recours à l'irradiation, des essais de fatigue oligocyclique à $\Delta\epsilon/2$ imposée sont réalisés. Durant le cyclage mécanique (après les premiers cycles de durcissement), les précipités sont dissouts dans des bandes de glissement menant à la localisation de la déformation. Une fois les conditions expérimentales en fatigue oligocyclique permettant d'obtenir la microstructure de déformation désirée déterminées, les interactions bandes de déformation / oxyde de surface sont étudiées en oxydant des coupons pré déformés contenant des bandes de déformation et des coupons non déformés. La préparation de surface des coupons est identique. Les essais de traction lente à une vitesse de déformation de 8×10^{-8} /s sont également réalisés sur des éprouvettes pré déformées et non déformées.

Les résultats ont montré que la préparation de surface modifie la microstructure du métal sous la couche d'oxyde, conduisant à un ralentissement de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde. La préparation de surface induit cependant une accélération du développement de pénétrations d'oxydes dans le métal sous la couche d'oxyde. Ainsi, sur les échantillons rectifiés, la zone recristallisée sous la couche d'oxyde est plus profonde que sur les échantillons polis (jusqu'à $1,5\mu\text{m}$ contre 500nm au maximum sur les échantillons polis) et la couche d'oxyde est plus fine que sur les échantillons polis, tandis que les pénétrations d'oxyde sont présentes sur près de $1\mu\text{m}$ de profondeur en sous couche (contre 300nm sur les échantillons polis).

Nous montrons que la zone de recristallisation induite par la préparation de surface ne permet pas l'observation des interactions entre les bandes de déformation générées dans le volume par la fatigue oligocyclique et la couche d'oxyde en surface. De fait, la réactivité de surface est très importante pour l'étude de la CSC des aciers inoxydables en milieu primaire des REP. Nous avons également démontré que cette nuance était très sensible à la corrosion intergranulaire en milieu REP à 340°C. Enfin, la localisation de la déformation plastique ne semble pas favoriser la CSC sur cette nuance à cette vitesse de déformation.

Abstract

The surface conditions of the 316L screw connecting vessel internals of the primary circuit of PWR (pressurized water reactor) corresponds to a grinding condition. These screws are affected by the IASCC (Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking). Initiation of cracking depends on the surface condition but also on the external oxidation and interactions of oxide layer with the deformation bands.

The first objective of this study is to point the influence of surface condition on the growth kinetic of oxide layer, and the surface reactivity of 304, 316 stainless steel grade exposed to PWR primary water at 340 ° C. The second objective is to determine influence of strain localization on the SCC of austenitic stainless steels in PWR primary water. Indeed, the microstructure of irradiated 304, 316 grades correspond to a localized deformation in deformation bands free of radiation defects. In order to reproduce that microstructure without conducting irradiations, low cycle fatigue tests at controlled strain amplitude are implemented for the model material of the study (A286 austenitic stainless steel hardened by the precipitation of phase γ' Ni₃(Ti, Al)). During the mechanical cycling (after the first hardening cycles), the precipitates are dissolved in slip bands leading to the localization of the deformation. Once the right experimental conditions in low cycle fatigue obtained (for localized microstructure), interactions oxidation / deformation bands are studied by oxidizing pre deformed samples containing deformation bands and non deformed samples. The tensile tests at a slow strain rate of 8×10^{-8} /s are also carried out on pre deformed samples and undeformed samples.

The results showed that surface treatment induces microstructural modifications of the metal just under the oxide layer, leading to slower growth kinetics of the oxide layer. However, surface treatment accelerates development of oxides penetrations in metal under the oxide layer. As example, for grinded samples, the recrystallized area under the oxide layer, induced by surface treatment, is deeper than for polished sample (up to 1.5 microns vs 500 nm for the polished samples) and the oxide layer is thinner than on the polished samples, while the penetrations oxide are expands on nearly 1 μ m under the oxide layer (against 300nm for the polished samples).

We also show that the area recrystallization resulting from surface treatment, does not allow observing the interactions between the deformation bands in the bulk generated by LCF and the oxide layer at surface. Actually, surface reactivity is strongly important for SCC study of stainless steels in PWR primary water. We also demonstrated that this grade was very sensitive to intergranular corrosion in PWR environment at 340 ° C. Finally, localization of plastic deformation does not seem to favor SCC in our A-286 grade, at that strain rate level.

Table des matières

Résumé.....	V
Abstract....	VI
Liste des figures.....	X
Liste des tables.....	XVI
 Introduction et contexte.....	 1
 I. Revue de connaissances.....	 7
I.1. Introduction.....	10
I.2. Mécanismes de base de la Corrosion sous contrainte des aciers austénitiques.....	10
II.2.1. Phénoménologie.....	10
II.2.2. Rappels : chimie de l'eau, mécanismes de dissolution – repassivation.....	12
II.2.3. Corrosion généralisée des aciers inoxydables en milieu aqueux.....	14
i. Nature des oxydes de surface formés en milieu primaire REP.	15
ii. Modèles de corrosion des aciers inoxydables en milieu aqueux.	18
II.2.4. Influence de l'écrouissage de surface	25
II.2.5. Mécanismes de base à l'origine de la CSC des aciers inoxydables en milieu primaire des REP.	26
i. Effet de la plasticité sur les réactions électrochimiques.....	26
ii. Modélisation de la CSC, Interactions oxydation – plasticité.....	27
I.3. Corrosion sous contrainte des aciers inoxydables écrouis.....	31
I.3.1. Généralités :	31
I.3.2. Milieu primaire REB versus milieu primaire REP	32
I.3.3. CSC des aciers inoxydables austénitiques en milieu REP.....	32
I.4. CSC de l'acier à durcissement structural A286 en milieux REB et REP.	42
I.4.1. Effet de la contrainte appliquée.....	43
I.4.2. Effet de l'écrouissage.....	44
I.4.3. Effet de la précipitation inter granulaire (par TTH).....	44
I.5. IASCC des aciers inoxydables austénitiques.....	45
I.5.1. Généralités	45
I.5.2. Effet de l'irradiation neutronique	46
i. Microstructure induite par l'irradiation.....	46
ii. Ségrégation induite par l'irradiation.....	47
iii. Effet de l'irradiation neutronique sur les propriétés mécaniques.....	48
I.5.3. Phénomènes particuliers agissant sur les cinétiques /mécanismes de CSC....	53
i. Localisation de la déformation plastique: mécanisme de canalisation.....	53
ii. Localisation de la déformation plastique: Formation des macles.....	55
I.5.4. Mécanismes de CSC assisté par l'irradiation des aciers austénitiques inoxydables.	58
I.6. Conclusions.....	61

II. Méthodes expérimentales.....	63
II.1. Introduction.....	66
II.2. Méthodes de prélèvement	66
A) A-286.....	66
B) 304L.....	67
II.3. Analyse chimiques ICP – GDMS	67
II.3.1. ICP AES Perkin.....	67
II.3.2. GDMS (Glow Discharge Mass Spectroscopy)	68
II.4. Méthodes de caractérisation de la microstructure initiale.....	69
A) A l'échelle du grain	69
II.4.1. Microscopie optique :.....	69
II.4.2. Mesures des tailles de grain.....	69
B) A l'échelle mésoscopique	70
II.4.3. Microscopie Electronique à Balayage :	70
C) A l'échelle microscopique	71
II.4.4. Microscopie Electronique à transmission :	71
II.4.5. Diffusion des neutrons aux Petits Angles:.....	73
II.4.6. Conclusion sur les techniques d'analyse de la microstructure initiale	79
II.5. Protocole expérimentale d'étude de la réactivité de surface.	79
II.5.1. Techniques de caractérisation microstructurale	80
II.5.2. Analyse chimique : SIMS (Secondary Ions Mass Spectrometry)	80
II.5.3. Conclusion sur les techniques de réactivité de surface (oxydation statique)...85	
II.6. Localisation de la déformation plastique par fatigue oligocyclique :	85
II.6.1. Dimensionnement des essais	85
II.6.2. Pré déformation par cyclage.....	87
II.7. Protocole expérimentale de caractérisation de la CSC.....	88
II.7.1. Plan de prélèvement des éprouvettes de CSC	88
II.7.2. Conditions expérimentales.....	89
II.8. Conclusions :.....	90
 III. Caractérisation initiale des matériaux.....	 91
III.1. Introduction.....	94
III.2. A286.....	94
III.2.1. Composition chimique	95
III.2.2. Microstructure	96
A). A286 brut.....	97
□ Caractéristiques de la matrice austénitique par analyse métallographique	97
□ Précipitation de carbures secondaires	99
B). A286 vieilli.....	102
□ Précipitation durcissante γ'	102
□ Précipitation intergranulaire	106
III.2.3. Caractérisation mécanique.....	107
III.3. 304L.....	110
III.3.1. Composition chimique	111

III.3.2.	Microstructure	112
□	Caractéristiques de la matrice austénitique et de la ferrite résiduelle	112
□	Quantification de la ferrite résiduelle	115
□	Caractérisation de la microstructure par MET.....	118
III.3.3.	Caractérisation mécanique.....	119
III.4.	Conclusion	121
IV.	Oxydation statique 304L.....	123
IV.1.	Introduction.....	126
IV.2.	Caractérisation des couches de passivation.....	127
IV.2.1.	Exposition en milieu vapeur (400°C – 500h) d’une plaquette polie miroir	127
IV.2.2.	Exposition en milieu vapeur (400°C – 500h) d’une plaquette rectifiée	133
IV.2.3.	Exposition en milieu REP (340°C – 500h) d’une plaquette polie miroir	137
IV.2.4.	Exposition en milieu REP (340°C – 500h) d’une plaquette rectifiée	139
IV.2.5.	Synthèse :.....	141
IV.3.	Etude de la réactivité de la surface en milieu REP à 340°C	143
IV.3.1.	Effet de la préparation de surface sur la cinétique de croissance de la couche d’oxyde.....	143
IV.3.2.	Pénétrations intergranulaires d’oxydes	147
IV.3.3.	Bilan de l’influence de l’état de surface.....	152
IV.4.	Comparaison des produits de corrosion milieu vapeur/milieu REP.....	154
IV.5.	Conclusions.....	157
V.	Localisation de la déformation et interactions oxydation / plasticité.....	158
V.1.	Introduction.....	161
V.2.	Etude de la localisation de la déformation plastique par fatigue oligocyclique....	162
V.2.1.	Etude du flambage de l’éprouvette	162
V.2.2.	Comportement de l’alliage A-286 sous sollicitations oligocycliques.....	165
V.2.3.	Microstructure de déformation	168
i)	Microstructure de déformation à $\Delta\epsilon_f/2 = 0,2\%$	169
ii)	Microstructure de déformation à $\Delta\epsilon_f/2 = 0,7\%$	170
iii)	Microstructure de déformation $\Delta\epsilon_f/2 = 2\%$	172
iv)	Synthèse et discussion.....	174
V.3.	Interactions oxydation / Plasticité	180
V.3.1.	Effet de la pré déformation en fatigue oligocyclique sur la corrosion généralisée de la nuance A286.....	180
V.3.2.	Etude de l’oxydation intergranulaire.....	185
V.3.3.	Conclusion partielle sur les interactions oxydation / plasticité	190
V.3.	Sensibilité à la Corrosion sous contrainte de la nuance A286 vieillie 50h, 670°C.....	190
V.4.	Conclusions.....	194
	Conclusions générales et perspectives.	196
	Références bibliographiques.....	201
	Annexes.....	211

Liste des figures

<i>Figure I-1</i> : Courbe de polarisation anodique d'un acier inoxydable en milieu acide (H ₂ SO ₄)	13
<i>Figure I-2</i> : Micrographie MEB d'une section transversale d'un acier 316L prélevé du réacteur 1 de la centrale de Beznau oxydé en condition des REP.....	15
<i>Figure I-3</i> : Représentation schématique de la couche d'oxyde duplex par Terachi.....	17
<i>Figure I-4</i> : Vue en coupe d'une plaquette de 304 oxydé en milieu lithié à 300°C	17
<i>Figure I-5</i> : Modèle de WAGNER, oxydation d'un métal en oxyde sous oxygène à haute température.....	20
<i>Figure I-6</i> : Phénomènes de transport des ions métallique et des ions O ₂ ⁻ pendant la corrosion aqueuse à haute température.....	25
<i>Figure I-7</i> : Evolution de la densité de courant en fonction du taux de cisaillement plastique	27
<i>Figure I-8</i> : Influence de la vitesse de repassivation sur la croissance de la fissure d'après la modèle de dissolution anodique.....	28
<i>Figure I-9</i> : Fluage du cuivre en condition de dissolution généralisée dans une solution acétate désaérée à pH 3,7	29
<i>Figure I-10</i> : Schématisation des différentes étapes de l'endommagement en CSC selon Jones	30
<i>Figure I-11</i> : Eprouvette RUB (Reverse U – Bend)	33
<i>Figure I-12</i> : Micrographie MEB de la section transversale de la zone en fond d'entaille d'une éprouvette en 316L écroui par laminage sollicitée à charge constante à 340°C en milieu primaire simulé REP.....	34
<i>Figure I-13</i> : Micrographie du faciès de rupture d'un échantillon de 316L hypertempé testée à 320°C.	37
<i>Figure I-14</i> : Evolution de la vitesse de fissuration en fonction de la température.	38
<i>Figure I-15</i> : Effet de l'hydrogène dissous sur la sensibilité à l'IGSCC en milieu primaire REP. ..	39
<i>Figure I-16</i> : Influence de la teneur en hydrogène dissous sur la vitesse moyenne de fissuration .	40
<i>Figure I-17</i> : Effet de la teneur en acide borique sur la vitesse moyenne de fissuration	40
<i>Figure I-18</i> : Fissure intergranulaire au niveau du congé de raccordement entre la tête et le fût d'une vis exposé à un milieu REP.....	42
<i>Figure I-19</i> : Micrographie du faciès de rupture à près de 50% intergranulaire d'une vis exposé en milieu REP, sollicitée à charge constante.	43
<i>Figure I-20</i> : Image haute résolution de précipités aux joints de grain, positionnés en avant de la fissure intergranulaire	45
<i>Figure I-21</i> : Micrographies de la microstructure d'un acier 304H irradié à 8 dpa, 375°C	46
<i>Figure I-22</i> : Evolution de la densité et de la taille des boucles de dislocation en fonction de la dose lors de l'irradiation à 280°C dans un réacteur à eau légère.....	47
<i>Figure I-23</i> : Représentation schématique du mécanisme lacunaire ou de l'effet Kirkendall - inverse	48
<i>Figure I-24</i> : Représentation schématique du mécanisme d'association d'interstitiels.....	48
<i>Figure I-25</i> : Evolution de l' allongement uniforme du 304L Hyp et du 316 E irradiés à 330°C et testé à 20°C et 330°C	49
<i>Figure I-26</i> : Contrainte d'écoulement pour des aciers inoxydables en fonction de la fluence neutronique.	50
<i>Figure I-27</i> : Courbes de traction d'un acier inoxydable 316L irradié aux neutrons	50
<i>Figure I-28</i> : Représentativité des protons par rapport aux neutrons. Evolution des tailles et boucles de dislocations dans un acier 304L irradiés aux protons et aux neutrons.	51
<i>Figure I-29</i> : Défauts induits par l'irradiation d'un échantillon d'acier 316 aux ions He ⁺	52

<i>Figure I-30</i> : Micrographie en champ sombre de bandes de dislocations dépourvues de la phase γ' dans un acier A286	53
<i>Figure I-31</i> : Canal de dislocation dans un acier austénitique 304L irradié à 400°C aux protons	54
<i>Figure I-32</i> : Microstructure d'un acier austénitique 316 testé à 330°C à une vitesse de déformation de 40×10^{-4} /s après irradiation à 330°C, 7,4 dpa.....	55
<i>Figure I-33</i> : Image en champ sombre de macles de déformation formées dans un acier 304 irradié aux ions Ni + à 5 dpa à 500°C	56
<i>Figure I-34</i> : Micrographie en champ sombre montrant l'interaction entre une lamelle maclée et un joint de grain dans un échantillon d'un acier 304L irradié aux protons à 6,8 dpa à 250°C	56
<i>Figure I-35</i> : Micrographie MEB du faciès de rupture facette intergranulaire d'un acier 304 irradié à $1,2 \cdot 10^{21}$ n/cm ² après traction lente.....	57
<i>Figure I- 36</i> : Micrographie MET montrant la présence de marches de glissement sur des grains au niveau d'une fissure intergranulaire	57
<i>Figure I-37</i> : Mesure au MET des profils de composition au joint de grain d'un acier austénitique irradié aux neutrons	58
<i>Figure I-38</i> : Comparaison de la contrainte d'écoulement et la susceptibilité à l'IGSCC dans un milieu haute température oxygéné.....	59
<i>Figure I-39</i> : Micrographie MET de l'intersection de bandes de déformation et des murs de la fissure.	60
<i>Figure I- 40</i> : Représentation schématique de la progression d'une fissure intergranulaire	60
<i>Figure I-41</i> : Amorce de fissure dans un acier 15Cr12Ni en milieu simulé REB.....	61
<i>Figure II- 42</i> : Démarche de l'étude	66
<i>Figure II-43</i> : Zone de prélèvement dans la tôle de la nuance 304L_GV20.....	67
<i>Figure II-44</i> : Schéma illustrant la mesure de la taille des grains par la méthode définie par la norme NF EN ISO 643 :200304.....	70
<i>Figure II-45</i> : Appareillage d'amincissement : le TENU POL 5.....	72
<i>Figure II-46</i> : a) Principe de fonctionnement de la cellule électrolytique du Ténupol 5 Struers à double jet b) Courbe intensité – potentiel pour électrolyte idéal.....	73
<i>Figure II-47</i> : Représentation schématique de la technique de DNPA.....	74
<i>Figure II-48</i> : Illustration de la problématique expérimentale de la technique DNPA.....	75
<i>Figure II-49</i> : Spectre brut obtenu en DNPA après regroupement et normalisation.	75
<i>Figure II-50</i> : Evolution de la courbe de diffusion en fonction de la concentration en particules et des interférences interparticulaires.	77
<i>Figure II-51</i> : Plan de prélèvement des plaquettes au cœur de la tôle mère en 304L.	79
<i>Figure II-52</i> : Schéma de principe de la spectroscopie de masse des ions secondaires	83
<i>Figure II-53</i> : Schématisation de la Préparation des échantillons destinés au R - SIMS	84
<i>Figure II-54</i> : Plan de l'éprouvette de fatigue oligocyclique utilisée pour les essais de dimensionnement.	86
<i>Figure II-55</i> : Plan de l'éprouvette de fatigue oligocyclique utilisée pour les essais de pré déformation.....	87
<i>Figure II-56</i> : Plan de prélèvement des éprouvettes plates de traction dans les éprouvettes oligocycliques de pré déformation.....	88
<i>Figure III-57</i> : Histogramme de distribution de la taille de grain sur un échantillonnage de la nuance A-286 hypere trempée.....	97
<i>Figure III-58</i> : Distribution d'angles de désorientation entre grains adjacents.	98
<i>Figure III-59</i> : Images en champ clair des carbonitrures de titane et clichés de diffractions associés	100

<i>Figure III-60</i> : Image en champ clair et diagramme de diffraction associé au carbure de molybdène.....	101
<i>Figure III-61</i> : Image en champ clair de phosphorures de titane.....	101
<i>Figure III-62</i> : Représentation de la maille de la phase γ' $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$	103
<i>Figure III-63</i> : Image en champ sombre des précipités γ'	104
<i>Figure III-64</i> : Image en champ sombre des précipités γ'	104
<i>Figure III-65</i> : Résultats de DNPA sur l'A286 vieilli. Evolution de l'intensité corrigée en fonction du vecteur de diffusion.	105
<i>Figure III-66</i> : Accumulation de précipités aux joints de grain.....	107
<i>Figure III-67</i> : Courbes de traction nominale de l'alliage A-286 vieilli 670°C, 50 sous air, à température ambiante et à 340°C	108
<i>Figure III-68</i> : Profil de dureté de la nuance A286 suivant le diamètre de la barre	109
<i>Figure III-69</i> : Corrélation de données expérimentales entre la variation de la contrainte d'écoulement et la variation de la dureté induite par l'irradiation.	110
<i>Figure III-70</i> : Cartographie IPF d'orientation de la nuance 304L_GV20.	113
<i>Figure III-71</i> : Distribution d'angles de désorientation d'un échantillon de la nuance 304L_GV20..	113
<i>Figure III-72</i> : Histogramme de distribution des tailles de grain	114
<i>Figure III-73</i> : a) Distribution des joints spéciaux selon la classification de Brandon b) Distribution d'angles de désorientation entre grains adjacents.....	115
<i>Figure III-74</i> : Vue suivant 3 faces perpendiculaires aux directions métallurgiques (L, T, S) de la microstructure du 304L.....	116
<i>Figure III-75</i> : Diagramme révisé de Schaeffler estimant la quantité de ferrite.	116
<i>Figure III-76</i> : Microstructure d'une plaque en 304L a) morphologie de la ferrite δ dans une matrice austénitique ; b) Concentration de dislocations au voisinage de l'interface ferrite / austénite.....	117
<i>Figure III-77</i> : a) Acquisition, b) binéarisation et c) seuillage d'une micrographie de l'acier inoxydable.....	117
<i>Figure III-78</i> : Images en champ clair de grains de ferrite présentant des morphologies différentes.....	118
<i>Figure III-79</i> : Diagrammes de diffraction de la ferrite.....	118
<i>Figure III-80</i> : Courbes de traction de l'alliage 304L hypereutecté, sous air, à température ambiante et à 340°C	119
<i>Figure III-81</i> : Profils de dureté suivant l'épaisseur de la tôle des nuances 304L_GV20.....	120
<i>Figure IV-82</i> : Oxydation du 304L en milieu vapeur (400°C, 500h).....	128
<i>Figure IV-83</i> : Images en électrons secondaires des zones d'oxydation préférentielle	128
<i>Figure IV-84</i> : Oxydation du 304L en milieu vapeur (400°C, 500h).....	129
<i>Figure IV-85</i> : Oxydation du 304L en milieu vapeur (400°C, 500h).....	129
<i>Figure IV-86</i> : Images en champ clair de cristallites de magnétite associées aux diagrammes de diffraction.	130
<i>Figure IV-87</i> : Spectres EELS en mode STEM (nanosonde)	130
<i>Figure IV-88</i> : Spectres EELS	131
<i>Figure IV-89</i> : EFTEM sur la zone perturbée située au niveau des cristallites 3, 4, 5	132
<i>Figure IV-90</i> : Représentation schématique des stries de rectification et de la rugosité de surface	133
<i>Figure IV-91</i> : Oxydation du 304L en milieu vapeur (400°C, 500h). Plaquette rectifiée. Image en microscopie optique.	134

<i>Figure IV-92</i> : Oxydation du 304L en milieu vapeur (400°C, 500h).	134
<i>Figure IV-93</i> : Oxydation du 304L en milieu vapeur (400°C, 500h).	134
<i>Figure IV-94</i> : Oxydation du 304L en milieu vapeur (400°C, 500h).	135
<i>Figure IV-95</i> : Oxydation du 304L en milieu vapeur (400°C, 500h).	135
<i>Figure IV-96</i> : Image filtrée sur le seuil du chrome et de l'oxygène montrant la fine couche riche en chrome d'interface avec le substrat (EFTEM)	136
<i>Figure IV-97</i> : Image en champ clair de la couche d'oxyde et diagramme de diffraction du substrat déformé sous l'oxyde.	136
<i>Figure IV-98</i> : Oxydation du 304L en milieu primaire REP (340°C, 500h).	138
<i>Figure IV-99</i> : Oxydation du 304L en milieu primaire REP (340°C, 500h).	138
<i>Figure IV-100</i> : Oxydation du 304L en milieu primaire REP (340°C, 500h).	139
<i>Figure IV-101</i> : Oxydation du 304L en milieu primaire REP (340°C, 500h).	140
<i>Figure IV-102</i> : Représentation schématique de la couche d'oxyde formée sur les plaquettes de 304L	142
<i>Figure IV-103</i> : Image au microscope optique des plaquettes de 304L	144
<i>Figure IV-104</i> : Image en champ clair de la surface d'une plaquette rectifiée non oxydée.	145
<i>Figure IV-105</i> : Image en champ clair de la surface d'une plaquette rectifiée non oxydée.	146
<i>Figure IV-106</i> : Profils de diffusion d'éléments chimiques du métal de base vers la couche définies sur une plaquette polie exposée en milieu simulé REP.....	148
<i>Figure IV-107</i> : Profils de diffusion d'éléments chimiques du métal de base vers la couche définies sur une plaquette rectifiée exposée en milieu simulé REP	148
<i>Figure IV-108</i> : Cartographies en imagerie direct des éléments chimiques oxygène (^{16}C) et des oxydes d'aluminium, chrome et de fer ($^{27}\text{Al}^{16}\text{O}$, $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}$, $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}$).	150
<i>Figure IV-109</i> : Schéma représentatif des microstructures en subsurface pour la nuance 316 L écrouie, oxydé en milieu LWR.	151
<i>Figure IV-110</i> : Image en champ clair de la section transversale d'une plaquette rectifiée et oxydée sous air à 400°C pendant 500h.....	154
<i>Figure V-111</i> : Courbe représentant la contrainte vraie en fonction de la déformation plastique.	163
<i>Figure V-112</i> : Points de mesure de la déformée de l'éprouvette durant et après les essais de fatigue oligocyclique.	164
<i>Figure V-113</i> : Courbes représentant l'évolution de la demi - amplitude de la contrainte en fonction du nombre de cycles.....	166
<i>Figure V-114</i> : Boucles d'hystérésis typiques générées durant l'essai de fatigue oligocyclique à $\Delta\epsilon_p/2 = 0,8\%$	167
<i>Figure V-115</i> : Evolution de l'adoucissement cyclique macroscopique en fonction de la demi-amplitude de la déformation plastique imposée.....	168
<i>Figure V-116</i> : Images de la microstructure de déformation de l'A-286 traité 50h/670°C après 1000 cycles de fatigue oligocyclique à $\Delta\epsilon_p/2 = 0,2\%$	170
<i>Figure V-117</i> : Microstructure de déformation en champ clair de l'A286 cyclé à 0,7%	171
<i>Figure V-118</i> : Micrographie en champ clair (image du haut) et champ sombre d'une bande dépourvue de précipités γ' entourée de bandes composées de $\gamma + \gamma'$	171
<i>Figure V-119</i> : Images en champ clair $\Delta\epsilon_p/2 = 2\%$, 380 cycles.	173
<i>Figure V-120</i> : Image MET de la microstructure de déformation résultant de la sollicitation par fatigue oligocyclique de la nuance 304 à $\Delta\epsilon_t/2 = 2\%$	174

<i>Figure V-121</i> : Micrographies en champ clair et sombre représentant la microstructure de déformation associée à l'adoucissement cyclique macroscopique résultant des essais de fatigue oligocyclique à température ambiante.	176
<i>Figure V-122</i> : Micrographie en champ clair de la nuance de l'étude de MS pré déformée en fatigue oligocyclique à température ambiante 0,2% 120 cycles.	178
<i>Figure V-123</i> : Micrographie en champ clair de la section transverse de la couche d'oxyde constituée après une exposition de 500h en milieu primaire simulé REP à 340°C d'un alliage A286 vieilli à 50h pendant 670°C non déformé	181
<i>Figure V-124</i> : Micrographie en champ clair de la couche d'oxyde développée après exposition en milieu primaire REP simulé (340°C, 500h) de la nuance A-286 pré déformée en fatigue oligocyclique	182
<i>Figure V-125</i> : Micrographie en champ clair de la couche d'oxyde développée après exposition en milieu primaire REP simulé (340°C, 500h) d'un coupon de la nuance A-286 pré déformée en fatigue oligocyclique ($\Delta\epsilon_p/2 = 0,5\%$; 1000 cycles).....	183
<i>Figure V-126</i> : Profils de concentration d'éléments chimiques du métal de base vers la couche définies sur un coupon en alliage A-286 sollicité en fatigue oligocyclique ($\Delta\epsilon/2 = 0,7\%$, 116 cycles) puis oxydé en milieu primaire REP à 340°C, 500h.	186
<i>Figure V-127</i> : Cartographies SIMS en imagerie direct des éléments chimiques oxygène (^{16}C), carbone (^{12}C) et des oxydes de chrome et de fer ($^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}$, $^{56}\text{Fe}^{16}\text{O}$)	188
<i>Figure V-128</i> : Courbe de l'essai de traction lente à 340°C en milieu primaire des REP.....	191
<i>Figure V-129</i> : Images MEB du faciès de rupture de l'éprouvette testée en traction lente en milieu REP à 340°C.....	192
<i>Figure V-130</i> : Surface latérale polie de l'éprouvette testée en CSC à 340°C en milieu primaire REP.....	192
<i>Figure III-131</i> : Schéma montrant une intersection entre un joint de grain et une expansion d'un canal dépourvu de défauts	214
<i>Figure II-132</i> : Profil d'endommagement simulé par un calcul SRIM d'un acier inoxydable irradié aux protons de 3 MeV	216
<i>Figure III-133</i> : Echantillons disposés sur un support lié au porte échantillon en cuivre	218
<i>Figure III-134</i> : Schéma de prélèvement des éprouvettes de traction.....	219
<i>Figure III-135</i> : Série d'échantillons pour une irradiation.	219
<i>Figure III-136</i> : Etapes de préparation des éprouvettes de traction irradiées.	220
<i>Figure III-137</i> : Evolution de la température de la cible irradiée en fonction du flux de protons lors de la calibration du nouveau porte – échantillons.....	221
<i>Figure IV- 138</i> : Représentation schématique du coude du V	224
<i>Figure IV-139</i> : Allongement de l'éprouvette en fonction du déplacement global imposé dans la partie en V de l'éprouvette.	225
<i>Figure IV-140</i> : Diagramme température vitesse de déformation pour un acier 304L déformé à 20%.....	227
<i>Figure IV-141</i> : a) Glissement planaire de dislocations parfaites b) arrangement cellulaire de dislocations	228
<i>Figure IV-142</i> : Emergence de lignes de glissement à la surface.	228
<i>Figure IV-143</i> : Images en champ clair d'échantillons déformés en fatigue oligocyclique.	229
<i>Figure IV-144</i> : Micrographies MET d'échantillons testés à rupture en fatigue oligocyclique à $\epsilon_t = 0,6\%$ 4680 cycles.	230
<i>Figure IV-145</i> : Micrographie MET d'une structure en cellules de dislocations d'un échantillon testé à rupture en fatigue oligocyclique à $\epsilon_t = 2\%$ 165 cycles	230

<i>Figure IV-146</i> : Demi -maillage 2D de l'éprouvette de référence coudée	231
<i>Figure IV-147</i> : Courbe d'écrouissage de l'acier 304L à 20°C	233
<i>Figure V- 148</i> : Evolution de la déformation totale suivant l'axe Ox au point Oi en fonction de l'ouverture du V.....	234
<i>Figure IV- 149</i> : Evolution de la déformation totale suivant l'axe Ox en fonction de l'ouverture au point Oi	235
<i>Figure IV-150</i> : Evolution du ratio déformation plastique cumulée en fond de V / Déformation plastique cumulée dans l'épaulement en fonction de l'ouverture.....	236
<i>Figure IV-151</i> : Evolution de la déformation plastique cumulée en fond de V en fonction de l'ouverture.	237
<i>Figure IV-152</i> : Demi-maillage 2D de la nouvelle éprouvette coudée en V.	238
<i>Figure IV-153</i> : Evolution des différents champs de déformation locaux en fond de V en fonction de l'ouverture.....	238
<i>Figure IV-154</i> : Evolution de la vitesse de déformation totale équivalente en fond de V en fonction de l'ouverture.....	239
<i>Figure IV-155</i> : Evolution de la charge en fonction de l'ouverture de l'éprouvette.	240

Liste des tables

<i>Tableau I-1</i> : Caractéristiques des oxydes formés sur les aciers inoxydables en milieu REP présents dans les réacteur 2 de la centrale de Beznäu .	16
<i>Tableau II-2</i> : Caractéristiques du Microscope Electronique à transmission JEOL JEM 2010.	71
<i>Tableau II- 3</i> : Choix des fréquences de cyclage appliquées lors des essais de fatigue en fonction de l'amplitude de la déformation totale imposée.	86
<i>Tableau II-4</i> : Choix des fréquences de cyclage appliquées lors des essais de fatigue de pré déformation en fonction de l'amplitude de la déformation plastique imposée.	87
<i>Tableau III-5</i> : Composition chimique de la nuance A-286.	95
<i>Tableau III-6</i> : Valeur l'énergie de faute d'empilement pour les nuances A-286.	96
<i>Tableau III-7</i> : Propriétés mécaniques en traction de l'acier A 286 vieilli à 670°C, 50h.	108
<i>Tableau III- 8</i> : Composition chimique de la nuance 304L	111
<i>Tableau III- 9</i> : Propriétés mécaniques en traction de l'acier 304L.	119
<i>Tableau IV-10</i> : Résumé des caractéristiques de la couche d'oxyde, nuance 304L avec un état de surface poli miroir en milieu vapeur à 400°C, 500h.	133
<i>Tableau IV-11</i> : Résumé des caractéristiques de la couche d'oxyde, nuance 304L avec un état de surface rectifié en milieu vapeur à 400°C, 500h.	137
<i>Tableau IV-12</i> : Résumé des caractéristiques de la couche d'oxyde, nuance 304L avec un état de surface poli miroir en milieu REP à 340°C, 500h.	139
<i>Tableau IV- 13</i> : Résumé des résultats des caractéristiques de la couche d'oxyde, nuance 304L avec un état de surface rectifié en milieu REP à 340°C, 500h.	140
<i>Tableau V-14</i> : Matrice des essais de dimensionnement en fatigue oligocyclique.	163
<i>Tableau V-15</i> : Mesures de la déformée en flambage obtenue après les essais de fatigue oligocyclique de dimensionnement des éprouvettes.	165
<i>Tableau V-16</i> : Tableau récapitulatif des essais de fatigue oligocyclique menés à des amplitudes de déformation plastique imposées.	167
<i>Tableau V-17</i> : Matrice des essais de fatigue oligocyclique réalisés dans le cadre de la caractérisation microscopique de la structure de déformation.	169
<i>Tableau V-18</i> : Tableau récapitulatif des résultats de caractérisation de la nuance A286 prédéformée en fatigue oligocyclique.	175
<i>Tableau III-19</i> : Conditions expérimentales des irradiations menées par Was au Michigan University.	215
<i>Tableau IV-20</i> : Estimation des vitesses d'endommagement et durées d'irradiations prévues pour différents flux de protons.	217
<i>Tableau IV-21</i> : Matrice représentant les différentes géométries testées pour le dimensionnement de l'éprouvette en V.	232

INTRODUCTION ET CONTEXTE.

A l'heure actuelle, les exigences d'une énergie propre autour du débat environnemental impliquent la nécessité d'améliorer la fiabilité des solutions techniques mises en œuvre dans le domaine de l'énergie nucléaire. A cette fin, des efforts importants sont menés pour l'allongement de la durée des cycles d'exploitation des réacteurs nucléaires. Cela passe par la maîtrise des propriétés des structures en service, ainsi que des matériaux les constituant dans les conditions de fonctionnement sévères des réacteurs à eau légère.

Dans le cas particulier des internes de cuve qui supportent les assemblages combustibles, nous nous intéressons à la famille des aciers inoxydables austénitiques utilisés pour la fabrication de certains éléments de structure. Compte tenu des inconvénients qui découleraient des indisponibilités de ces équipements, les choix des matériaux se sont portés à la conception sur des nuances réputées non sensibles à la corrosion sous contrainte. Les aciers inoxydables austénitiques sont utilisés plus précisément au niveau de l'enveloppe de cœur de la structure (les cloisonnements et les renforts), de même que la visserie. Proche du cœur nucléaire, les matériaux des internes de cuve sont soumis à de hautes températures ($\sim 340^{\circ}\text{C}$) et de fortes fluences neutroniques.

Au début des années 90, des fissurations de structures d'internes (visserie) en acier inoxydable austénitique ont été détectées en service en milieu réducteur. Bien que les vis fissurées puissent être remplacées, l'optimisation de la maintenance lors des visites décennales a conduit les exploitants à s'intéresser à ce problème.

Cette fissuration a, dès les premiers cas détectés, été attribuée à la corrosion sous contrainte de nature intergranulaire. Il s'agit d'un mécanisme de dégradation, conséquence de ruptures successives fragiles à une échelle cristalline que le matériau subit lorsqu'il est soumis à la combinaison d'un milieu chimique agressif et de sollicitations mécaniques. Le caractère complexe de ce type de fissuration vient du fait qu'elle est le résultat de synergie entre trois types de paramètres : les paramètres liés au matériau (chimiques et structuraux), les paramètres du milieu (chimie du milieu, réactions électrochimiques et paramètres physiques liés au matériau) et les paramètres mécaniques (sollicitations mécaniques externes). En effet, lorsque la microstructure des aciers inoxydables tels que les 304 et 316 ne subit pas de modifications importantes, ils ne sont pas sensibles à la fissuration par corrosion sous contrainte en milieu primaire REP (Réacteurs à Eau Pressurisée) nominal.

En présence d'irradiation, d'autres phénomènes viennent interagir avec l'environnement par corrosion sous contrainte, ce mécanisme est la corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation (IASCC : Irradiation Assisted Stress Cracking Corrosion).

Les aciers austénitiques inoxydables sont sensibles au phénomène d'IASCC, phénomène se traduisant par une fissuration intergranulaire en milieu primaire des REP. C'est le cas précisément de la nuance 316L des vis, soumise à un chargement (couple de serrage) en milieu primaire REP.

Ces mécanismes de dégradation ne sont que partiellement compris, du fait du couplage de nombreux phénomènes. En effet, plusieurs facteurs susceptibles d'interagir et de provoquer l'IASCC ont été identifiés et répertoriés dans la littérature ouverte. Les effets de l'irradiation incluent une altération de la chimie, de la microstructure et des propriétés mécaniques du matériau, à travers le durcissement induit par la formation de

boucles de dislocations, la modification de la composition chimique au niveau des joints de grains connue comme de la ségrégation induite par irradiation et la chimie du milieu par la radiolyse. La fragilisation par l'hydrogène englobant la fragilisation de la structure par la diffusion de l'hydrogène formé est également parfois évoquée comme un mécanisme potentiel pouvant participer à la sensibilité à l'IASCC. Les mécanismes de déformation sont également modifiés : une hétérogénéité de la déformation est observée, traduite par une localisation de la déformation plastique soit dans des bandes claires dépourvues de défauts d'irradiation, soit dans des micromacles.

Ces phénomènes de durcissement et de ségrégation induits par l'irradiation ainsi que les effets de microstructures ont été étudiés dans la littérature, la fragilisation par l'hydrogène et la localisation de la déformation plastique sont des problématiques plus récentes pour les aciers inoxydables irradiés. Leur synergie est critique et entraîne d'une part des états de contrainte importants sur les joints de grain et d'autre part une dégradation de la résistance des joints de grains pouvant aboutir à un amorçage de fissures, mais pris indépendamment; aucun ne constitue une condition nécessaire et suffisante à l'IASCC.

Cette étude est menée sur deux nuances d'aciers inoxydables : l'acier à durcissement structural A-286 et l'acier 304L. La réactivité de surface et le comportement sous oxydation statique ont été étudiés sur la nuance 304L. La nuance A286 a été utilisée pour étudier les mécanismes d'oxydation en milieu REP, l'effet de la localisation de la déformation plastique sur ces mécanismes d'oxydation et la corrosion sous contrainte.

En effet, nous cherchons à expliciter les mécanismes qui soutendent la cinétique d'oxydation en surface du matériau, compte tenu des transformations microstructurales développées en sous couches. Ce type de dégradation implique simultanément des réactions anodiques de dissolution/ repassivation et des réactions cathodiques responsables en partie de la production d'hydrogène et de ses effets sur la microstructure. L'étude des interactions oxydation / plasticité nous permettra de comprendre l'impact des bandes de localisation sur ces mécanismes.

L'étude de la localisation de la déformation plastique de la nuance A-286 et son effet sur la CSC a été initiée dans les travaux de thèse de Marylène Savoie (MS) (Savoie 2007). Dans cette étude, une démarche a été mise en place dans le but de reconstituer la microstructure de déformation en bandes de déformation dépourvue de défauts résultant de l'irradiation aux neutrons des aciers inoxydables de type 304L, 316L avant d'étudier l'influence de la localisation de déformation sur la CSC. La démarche consiste à former des bandes de déformation localisée sur l'acier A-286 durci par la précipitation de la phase γ' $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$ en le sollicitant par des essais de fatigue oligocyclique.

Les présents travaux viennent à la suite de ceux de MS. Pour la nuance A286, nous avons travaillé sur des amplitudes de déformation plus élevées afin de confirmer les effets de la localisation de la déformation plastique sur la CSC. Par ailleurs nous avons étudié les interactions entre les bandes intenses et le film de passivation développé en milieu REP. La réactivité de surface et les mécanismes se produisant en sous couche sont également étudiés sur la nuance 304L.

Cependant, d'importants aléas techniques ont freiné d'une part l'élargissement de la base de données des essais de CSC sur la nuance A286 pré déformée et d'autre part

l'étude de la CSC sur des éprouvettes irradiées. Les premiers résultats en CSC présentés dans ce rapport donnent cependant des indications intéressantes sur le phénomène d'amorçage de la fissuration par CSC.

Dans le premier chapitre, une revue bibliographique de l'état d'avancement des investigations sur la CSC et l'IASCC des aciers inoxydables austénitiques 304 et 316 et de l'acier à durcissement structural A-286 est proposée. Les généralités nécessaires à la compréhension des mécanismes de base impliqués dans la corrosion sont auparavant déclinées. Ils permettent de mettre en avant l'importance de la couche passive pour les modèles descriptifs de la CSC en milieu REP et REB, mais également pour la réactivité de surface associée à ce type d'acier.

Cet état de l'art montrera que la localisation de la déformation plastique est un facteur important à prendre en compte pour expliciter le phénomène d'IASCC.

Le deuxième chapitre est destiné aux méthodes expérimentales mises en œuvre afin d'atteindre les objectifs. La complémentarité des techniques pour chaque objectif est mise en avant. En particulier, l'approche multi échelle de caractérisation initiale des matériaux et de la microstructure de déformation a impliqué l'utilisation des techniques de microscopie du microscope optique au microscope électronique à transmission (MET) couplées à l'EDX et à la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons ainsi qu'à la diffraction aux neutrons aux petits angles. Pour l'étude de la réactivité de surface, l'étude des coupes transverses par MET est associée à la technique SIMS (Spectroscopie de Masse au Ions Secondaires) qui est adaptée au suivi de l'oxygène sous la couche d'oxyde. Enfin, les protocoles mis en place pour la déformation plastique du matériau et la corrosion sous contraintes sont exposés.

Le troisième chapitre est dédié à la caractérisation des matériaux de l'étude (A-286 et 304L). Le vieillissement de la nuance A-286 à 670°C pendant 50h conduit au durcissement du matériau par la précipitation de la phase γ' et la précipitation de phases secondaires aux joints de grains. Cette microstructure est caractérisée, ainsi que les propriétés mécaniques résultantes. Dans le cas de la nuance 304L, le traitement d'hypertrempe a permis d'homogénéiser la microstructure, d'éliminer les contraintes résiduelles générées lors de l'élaboration de la tôle. Néanmoins, de la ferrite résiduelle est présente dans la matrice généralement austénitique. Ces éléments de microstructure sont caractérisés dans ce chapitre.

Dans le quatrième chapitre, l'accent est mis sur les phénomènes se produisant en sous couche lors de l'exposition en milieu REP à 340°C pendant 500h de plaquettes en 304L. L'effet de la préparation de surface sur la croissance de la couche d'oxyde passive est étudié en caractérisant le film formé après exposition de deux séries de plaquettes : la première série polie miroir, la seconde finie par rectification mécanique. La représentativité des couches d'oxydes formées en milieu REP par rapport à celles formées en milieu vapeur est également étudiée. Pour se faire, des plaquettes polies et rectifiées sont oxydées en milieu vapeur 500h à 400°C.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la localisation de la déformation plastique de l'A-286 et des interactions oxydation / plasticité. Dans un premier temps, les conditions expérimentales en fatigue oligocyclique menant à une microstructure de déformation localisée sont déterminées. Une fois, ces conditions obtenues, l'oxydation en milieu REP 500h à 340°C de plaquettes pré déformées et non pré déformées est suivie de

la caractérisation des couches d'oxyde formées et de la sous couche en particulier. Enfin, la sensibilité de la nuance de notre étude en CSC est étudiée en réalisant un essai de traction lente à 340°C en milieu REP.

CHAPITRE I : REVUE DE CONNAISSANCES.

SOMMAIRE

I.1. Introduction.....	10
I.2. Mécanismes de base de la Corrosion sous contrainte des aciers austénitiques.....	10
I.2.1. Phénoménologie.....	10
I.2.2. Rappels : chimie de l'eau, mécanismes de dissolution – repassivation.....	12
I.2.3. Corrosion généralisée des aciers inoxydables en milieu aqueux.....	14
i. Nature des oxydes de surface formés en milieu primaire REP.	15
ii. Modèles de corrosion des aciers inoxydables en milieu aqueux.	18
I.2.4. Influence de l'écrouissage de surface	25
I.2.5. Mécanismes de base à l'origine de la CSC des aciers inoxydables en milieu primaire des REP.	26
i. Effet de la plasticité sur les réactions électrochimiques.....	26
ii. Modélisation de la CSC, Interactions oxydation – plasticité.....	27
I.3. Corrosion sous contrainte des aciers inoxydables écrouis.....	31
I.3.1. Généralités :	31
I.3.2. Milieu primaire REB versus milieu primaire REP	32
I.3.3. CSC des aciers inoxydables austénitiques en milieu REP	32
i. Amorçage.....	32
a) Effet de la température du milieu d'essai	37
b) Effets de l'hydrogène dissous et de la teneur en acide borique	38
I.4. CSC de l'acier à durcissement structural A286 en milieux REB et REP.	42
I.4.1. Effet de la contrainte appliquée.....	43
I.4.2. Effet de l'écrouissage.....	44
I.4.3. Effet de la précipitation inter granulaire (par TTH).....	44
I.5. IASCC des aciers inoxydables austénitiques	45
I.5.1. Généralités :	45
I.5.2. Effet de l'irradiation neutronique	46
i. Microstructure induite par l'irradiation.....	46
ii. Ségrégation induite par l'irradiation.....	47
iii. Effet de l'irradiation neutronique sur les propriétés mécaniques.....	48
I.5.3. Phénomènes particuliers agissant sur les cinétiques /mécanismes de CSC.....	53
i. Localisation de la déformation plastique: mécanisme de canalisation.....	53
ii. Localisation de la déformation plastique: Formation des macles.....	55
I.5.4. Mécanismes de CSC assisté par l'irradiation des aciers austénitiques inoxydables.....	58
ii. Durcissement par irradiation vs CSC	59
iii. Localisation de la déformation plastique et IASCC en milieu primaire REP/REB.....	59
I.6. Conclusions.....	61

I.1. Introduction

L'étude des mécanismes de Corrosion Sous Contrainte (CSC) dans les aciers inoxydables a fait la part belle toutes ces années aux phénomènes de propagation. Les modèles et approches proposés, pris séparément ne permettent pas à ce jour de décrire l'endommagement et la dégradation par CSC des aciers inoxydables. Cependant, ils ont permis de toucher du doigt la problématique, ainsi que de souligner la multiplicité des paramètres entrant en jeu, soient des facteurs chimiques, électrochimiques, mécaniques et structuraux. Les développements ont consacré le passage de modèles considérant exclusivement la dissolution anodique aux modèles exploitant le film protecteur formé, tant du point de vue électrochimique que mécanique.

Ce chapitre a pour but de fournir des éléments de contexte ainsi que des éléments de réflexion nécessaires à la compréhension des objectifs de cette étude. Ainsi, cette synthèse, qui ne se veut pas exhaustive déclinera les mécanismes ainsi que les différents paramètres influant sur la Corrosion sous Contrainte d'une part et la CSC assistée par l'Irradiation (IASCC) des aciers inoxydables d'autre part, en mettant en avant les mécanismes de déformation plastique localisée (bandes de localisation) spécifiques aux matériaux irradiés.

L'attention est portée sur les phénomènes d'amorçage, lorsque la littérature s'y est intéressée et de propagation séparément pour les aciers austénitiques inoxydables austénitiques de type 304L et 316L utilisés pour les structures d'internes de cuve au niveau des renforts et cloisons (304L) et des vis de fixation des éléments de l'enveloppe de cœur (316L écroui). Les alliages à durcissement structural de nuance A286, utilisés dans les réacteurs à eau bouillante (BWR) et dans les réacteurs à eau pressurisée (REP) au niveau des boulons de fixation ont été utilisés dans les années 60 dans les réacteurs à eaux légères aux Etats Unis et se sont révélés sensibles à la CSC. Ils seront également étudiés dans cette synthèse.

Au préalable, des informations de base sont données afin de mettre en évidence les interactions entre le phénomène de corrosion et la plasticité à l'échelle microscopique.

I.2. Mécanismes de base de la Corrosion sous contrainte des aciers austénitiques.

Dans cette partie, les mécanismes élémentaires entrant en jeu dans les phénomènes de CSC sont décrits succinctement.

II.2.1. Phénoménologie

La corrosion sous contrainte est définie par Desjardins et al (Desjardins and Oltra 1990) comme étant un phénomène se produisant lorsque le matériau ductile, soumis à l'action conjointe de l'environnement et de contraintes mécaniques constantes ou lentement variables et monotones, subit une fissuration qui se différencie d'une rupture mécanique pure. Cet endommagement ne se produirait pas sans l'action simultanée des phénomènes précités, on parle de synergie des actions. La fissuration s'initie et se

propage lentement, voire très lentement en comparaison avec la rupture mécanique pure, les vitesses de propagation se situant dans la gamme [10^{-11} ; 10^{-6}] mm/s (Desjardins and Oltra 1990).

Les faciès de rupture par CSC observés en Microscopie Electronique à Balayage (MEB), révèlent une fissuration intergranulaire, transgranulaire ou mixte selon les conditions. Une particularité des fissures par CSC est qu'elles sont généralement ramifiées, en raison de l'anisotropie locale du matériau à l'échelle cristalline ainsi que des chemins et modes de déformation appliqués lors de la mise en charge. Il s'agit d'un mode d'endommagement fragile, initié lorsque les conditions sont réunies localement (lorsqu'on atteint un seuil critique d'intensité des contraintes K_{ISCC}) et qui, à l'échelle microscopique, se propage par une suite d'évènements discrets de type quasi clivage.

Amorçage et propagation des fissures de CSC:

La fissuration par CSC se déroule en trois étapes (Santarini 1989): dans un premier temps, la fissure **s'amorce** après une durée **d'incubation**. Il s'ensuit une période de **propagation** lente suivie parfois d'une étape de **propagation** rapide menant à l'endommagement non réversible de la structure. L'amorçage des fissures se produit de façon quasi-instantanée après la période d'incubation qui peut atteindre plusieurs dizaines de milliers d'heures, même lors des essais en laboratoire. Cette phase d'incubation est suivie donc de la phase d'amorçage pendant laquelle des fissures peu profondes (entre 20 et 50 μ m de longueur) se propagent très lentement (Couvant 2003). Les durées d'incubation et d'amorçage constituent donc généralement la plus grande partie du processus de fissuration, en comparaison avec la durée de propagation. Cependant, ces durées sont très relatives, sachant que lorsque les pièces contiennent dès leur élaboration ou leur mise en service une micro fissure, dans ce cas la phase d'amorçage est très courte voire inexistante. De la même manière lors d'essais en laboratoire, la notion de durée d'amorçage est très relative lorsqu'on compare des éprouvettes de type RUB (Reverse U bends) pour lesquelles la contrainte en pointe de fissures est très élevée et les déformations localisées, donc la phase d'amorçage très courte ; et les essais de traction lente dont l'essentiel de l'essai est constitué de la phase d'incubation et d'amorçage. Par conséquent, la question qui se pose est la suivante : comment définit-on une amorce de fissure?

Deux définitions ont été envisagées (Santarini 1989): d'une part, il peut s'agir de la période pendant laquelle aucune fissure n'est détectée. La question de la détection du défaut se pose à ce moment là: à quel niveau de détection faut il avoir recours et quelles techniques d'observation doit on utiliser? Il convient également de préciser que tout défaut détecté ne conduit pas nécessairement à une propagation. Ce défaut constitue t'il une amorce de fissure dans ce cas? Une définition plus pragmatique a été proposée liée au temps d'amorçage (Desjardins and Oltra 1990) qui serait le temps nécessaire à l'établissement des conditions physiques, chimiques et/ou mécaniques locales qui permettent d'observer une fissure. Cette définition engendre également deux réflexions:

- Les conditions locales sont réunies au départ. Dans ce cas, la fissure se propage dès le début, et le temps d'amorçage apparent est lié au seuil de détection de la fissure.

- Les conditions locales ne sont réunies qu'au bout d'une période d'incubation, qui précède donc l'amorçage. Cette période peut correspondre, par exemple, au temps nécessaire à la formation de piqûres ou de défauts locaux qui vont permettre l'amplification et la localisation des contraintes ou la formation d'un milieu de composition chimique favorable. Dans ce cas, le temps d'amorçage aura une réelle signification physique. Ce point de vue impose donc de différencier durée d'incubation et durée d'amorçage de la fissure en CSC.

Nous venons de voir que l'amorçage dépend fortement des techniques utilisées pour détecter les fissures. Dans le milieu primaire, différentes techniques, tenant compte des particularités de cet environnement, sont utilisées pour étudier l'amorçage (Lemaître 1990).

Nous nous intéressons dans cette étude principalement à la phase d'amorçage et aux paramètres microstructuraux, mais également macroscopiques favorisant les amorces de fissures en Corrosion Sous Contraintes des aciers inoxydables. Cette phase est généralement contrôlée par des processus électrochimiques. Quelques éléments de rappel, concernant les réactions électrochimiques sont abordés ci-dessous.

II.2.2. Rappels : chimie de l'eau, mécanismes de dissolution – repassivation.

La fissuration par corrosion sous contrainte en milieu aqueux résulte de l'interaction entre les paramètres de structure micro et macrostructuraux du métal ou de l'alliage, des paramètres liés à la sollicitation mécanique, externe ou internes (contrainte résiduelle) et des propriétés chimiques et électrochimiques du milieu. En effet, les réactions électrochimiques d'oxydo-réduction sont essentielles dans le mécanisme de fissuration. Elles sont le point de départ indiqué dans la plupart des modèles prédictifs de la CSC (Magnin 1990), (Ford 1990), (Logan 1952), (Jones 1985).

La corrosion en milieu aqueux met en présence un électrolyte et un alliage métallique qui résulte par un échange d'ions entre l'anode et la cathode.

Un métal M de valence z en milieu aqueux est le siège des deux types de réactions suivantes (Cunat 2000) :

La réaction de dissolution anodique d'oxydation du métal dans l'électrolyte et la cession d'ions au milieu de potentiel d'équilibre E_A

- Sous forme d'ions solubles $M \longrightarrow M^{z+} + ze^-$ (1)
- Sous forme d'oxydes $2M + n H_2O \longrightarrow M_2O_n + 2nH^+ + 2n e^-$ (2)
- Sous forme de composés insolubles $M + nX^- \longrightarrow MX_n + ne^-$ (3)

La réaction cathodique de réduction d'oxydants présents dans le milieu de potentiel d'équilibre E_k nécessaire à la réaction cathodique car les ions libérés sont captés par les oxydants, les plus représentés étant:

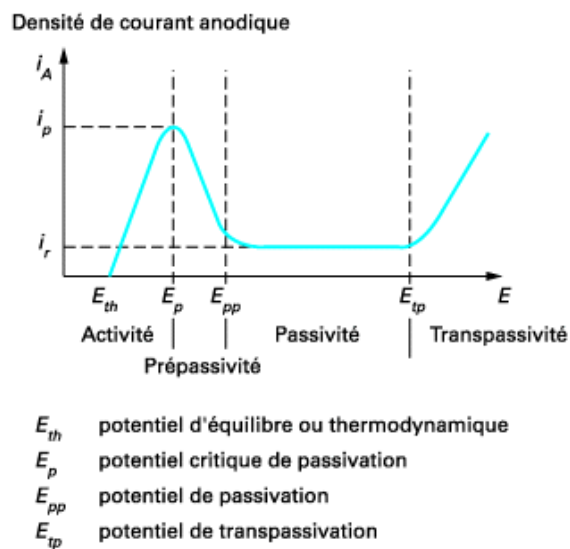
- $Ox^{n+} + ne^- \longrightarrow Red$ (4)

- Par l'action oxydante de l'eau $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ou $\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ (5)
- Par l'action oxydante de l'oxygène $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$ ou $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (6)

Ces réactions se caractérisent par les densités de courant échangées et les potentiels d'équilibre cathodique, E_k , et anodique, E_a .

A potentiel libre, il se produit un échange ionique entre le métal et la solution, et les cinétiques d'oxydation du réducteur et de réduction de l'oxydant sont similaires. Lorsqu'un potentiel extérieur différent du potentiel cathodique d'équilibre E_k (qui est le potentiel affecté à un métal inattaquable plongé dans une solution contenant un système oxydo/réducteur) est appliqué, on provoque une réaction anodique ou une réaction cathodique selon que le potentiel E appliquée est supérieur ou inférieur au potentiel d'équilibre E_k .

La courbe de polarisation globale de la réaction est obtenue en sommant celles individuelles des réactions d'oxydation et de réduction. **Le potentiel E_c pour lequel le courant est nul correspond au potentiel de corrosion, caractéristique de la dissolution anodique** (Cunat 2000). Pour certaines caractéristiques de solution, la courbe de polarisation anodique est présentée sur la *Figure I-1*.



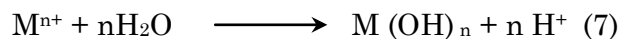
i_p = densité de courant anodique critique de passivation

i_r = densité de courant anodique résiduelle

Figure I-1 : Courbe de polarisation anodique d'un acier inoxydable en milieu acide (H_2SO_4) (Cunat 2000)

Pour une valeur de potentiel de corrosion comprise entre E_{pp} et E_{tp} , (intersection entre les courbes de polarisation anodique et cathodique) le matériau se passive : la couche d'oxyde formée par la réaction (2) réduit la dissolution du métal et la densité de courant anodique s'affaiblit.

Il se forme également, par l'action de l'hydrolyse des cations Mn^+ , un hydroxyde (réaction 7) et cette couche oxyde-hydroxyde protège le métal de la corrosion et de la dissolution (Cunat 2000).



La modification de l'intégrité de ce film protecteur joue donc sur la capacité du métal à résister à la corrosion. La compétition entre la dissolution du métal et la repassivation par la formation de cette couche conditionne l'état du film passif. Dans ce cas, le paramètre de fissuration est la densité de courant qui caractérise le nombre d'atomes dissous par unité de temps ; et donc le rapport des vitesses des réactions de réduction et d'oxydation (Rameau 1990).

L'agressivité du milieu, symbolisée par le pH de la solution, est également un facteur déterminant. De fait, les aciers inoxydables sont relativement sensibles à corrosion sous contraintes en milieu fortement chlorurés ou sulfatés (Herms, Raquet et al. 2005).

Dans le paragraphe ci-dessous, les mécanismes physiques de formation de la couche passive sont décrits en complément à l'aspect électrochimique présenté ci-dessus.

II.2.3. Corrosion généralisée des aciers inoxydables en milieu aqueux

L'objectif de ces travaux est d'étudier les phénomènes microstructuraux caractérisant la déformation plastique des aciers de cuve, et leur influence sur la fissuration par CSC (Corrosion Sous Contrainte). Il est donc important de caractériser les phénomènes de réactivité de surface ainsi que les mécanismes locaux se produisant sous la couche d'oxyde de l'acier vierge de tout traitement mécanique. Nous nous intéressons à la nature des couches d'oxydes formées, leur composition chimique et structurale ainsi que les mécanismes mis en jeux lors de la formation de cette couche en milieu PWR, soit un milieu constitué d'eau pure à 340°C, 1000mg/L de bore sous forme d'acide borique H_3BO_3 , 2mg/L de lithium sous forme de lithine $LiOH$ et 30cc/kg d'hydrogène dissous.

Les aciers austénitiques inoxydables doivent leur résistance à la corrosion en milieu aqueux à la formation d'une fine couche d'oxyde en surface, le film passif. A basse température, cette couche mesure quelques nanomètres tandis qu'à plus hautes températures, de nombreux changements sont observés, le plus marquant étant l'accroissement de l'épaisseur de couche, du à la formation d'une couche d'oxyde externe constituée de cristallites de type magnétite Fe_3O_4 (Robertson 1989) .

Bloom et al (Bloom, Newport et al. 1964) indiquent qu'en solution neutre ou alcaline, une fine couche d'oxyde est formée dont l'épaisseur croît selon une loi de type *logarithmique*. Potter et Mann ont été les premiers en 1961 à montrer en solutions neutres et alcalines sous ampoule, la formation d'un film de nature duplex dont la croissance suit une loi de type parabolique (Potter and Mann 1961). Cette observation d'une structure duplex de la couche est également reportée par Lister et al (Lister, Davidson et al. 1987). Dans la suite, ce film duplex 'Potter – Man' film est mis en avant dans le mesure où nous nous intéressons à la corrosion des aciers inoxydables de type 304L en milieu primaire réducteur (REP) dans les gammes de température [300 – 350°C].

i. Nature des oxydes de surface formés en milieu primaire REP.

De nombreux auteurs ont rapporté que lors de l'oxydation d'un acier austénitique en milieu primaire REP, une couche d'oxyde de nature duplex est formée (Potter and Mann 1961; Castle and Masterson 1966.; Robertson 1989; Aaltonen, Mäkelä et al. 1998; Terachi, Fujii et al. 2005), dont les caractéristiques sont les suivantes :

- La couche externe est peu protectrice, peu adhérente et riche en fer. Elle est constituée d'agglomérats de cristallites non uniformes. Ces cristallites peuvent former une couche épaisse (**Figure I-2**) (Aaltonen, Mäkelä et al. 1998) ou être dispersées à la surface du film. La couche externe est poreuse (présence de micropores) et peut contenir des microfissures. L'existence de ces défauts permet d'une part le transport du milieu vers le métal de base et d'autre part la circulation des ions dissous du métal vers le milieu.
- La couche interne est plus ou moins adhérente et croît à l'interface métal/oxyde. Elle est généralement non poreuse (peu de micropores et microfissures), cela suggère que les produits de corrosion ne circulent pas au travers de la couche et qu'elle croîtrait par croissance à l'état solide (Robertson 1989).

Aaltonen et al (Aaltonen, Mäkelä et al. 1998) indiquent que la vitesse d'oxydation des aciers austénitiques inoxydables est gouvernée par le transport des ions de la couche interne dense tandis que l'épaisseur totale de la couche est contrôlée par l'amplitude du déplacement des ions dans la totalité de la couche en formation.

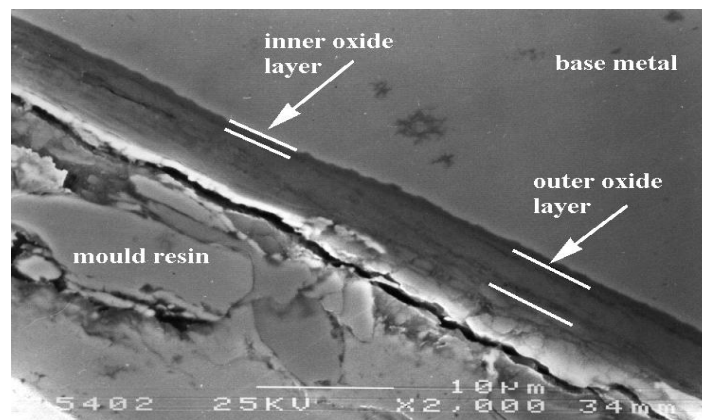


Figure I-2 : Micrographie MEB d'une section transverse d'un acier 316L prélevée du réacteur 1 de la centrale de Beznau oxydée en condition des REP. La couche d'oxyde est épaisse de 5,1µm dont 1 µm pour la couche interne compacte (Aaltonen, Mäkelä et al. 1998).

Partant des hypothèses que la nature et la composition des phases formées est gouvernée par la différence des vitesses de diffusion entre les éléments constitutifs de l'alliage et que l'oxydation de l'alliage se produit de manière non sélective, les cristallites souvent caractérisées sont de fines spinelles¹ directs riches en Chrome au niveau de la

¹Les spinelles sont des cristallites d'oxyde de nature AB_2O_4 où A = Fe(II) et Ni (II), B = Fe (III) et Cr (III). Dans un spinelle direct, le cation A occupe 1/8^{ème} des sites tétraédriques et les deux autres cations B la moitié des sites octaédriques, tandis que dans un spinelle inverse, le cation A et un des cations B occupent la moitié des sites octaédriques, tandis que le dernier cation B occupe 1/8^{ème} des sites tétraédriques.

couche interne du film d'oxyde et des spinelles inverses de magnétite déposées à la surface de l'oxyde (Ishida, Harayama et al. 1986; Ziemniak and Hanson 2002; Kuang, Han et al. 2010).

Aaltonen et al ont déterminé la structure d'oxydes formés sur différentes composantes en acier inoxydable austénitiques du générateur de vapeur du réacteur 1 de la centrale nucléaire de Beznau en Suisse, exposées en milieu primaire REP (Aaltonen, Mäkelä et al. 1998). Ces caractéristiques ont été obtenues par des mesures en DRX (Diffraction aux Rayons X). Les structures des oxydes formés avec le paramètres de maille des cristallites ainsi que la zone de prélèvement sont présentés dans le **Tableau I-1** de la l'étude de Aaltonen:

Sample	a_{ave} [Å] *		Structure	
	Inner	Outer	Inner	Outer
Seal plate cold leg side, AISI 304 SS	8.388	8.372	$Fe_xCr_{3-x}O_4$	$Ni_xFe_{3-x}O_4$
S G channel head cold leg side, AISI 308 SS	8.355	8.372	$Ni_xCr_{3-x}O_4$	$Ni_xFe_{3-x}O_4$
Seal plate hot leg side, AISI 304 SS	8.388	8.369	$Fe_xCr_{3-x}O_4$	$Ni_xFe_{3-x}O_4$
SG channel head hot leg side, AISI 308 SS	N.D	8.368	N.D.	$Ni_xFe_{3-x}O_4$
Calibration sample AISI 316 SS	8.316	8.367	$Ni_xCr_{3-x}O_4$	$Ni_xFe_{3-x}O_4$

SG : Steam Generator

Tableau I-1 : Caractéristiques des oxydes formés sur les aciers inoxydables en milieu REP présents dans les réacteur 2 de la centrale de Beznäü (Aaltonen, Mäkelä et al. 1998).

Les couches d'oxyde sont donc duplex et constituées de spinelles. Selon la concentration en espèces de corrosion du milieu, la couche externe peut être enrichie en Nickel dans une proportion respectant la stoechiométrie de la spinelle. La couche interne est elle enrichie en chrome et peut contenir, en quantité moindre, du fer et du nickel.

Terachi et al (Terachi, FUJII et al. 2005) ont observé lors de la caractérisation d'un échantillon de 316 testé en Corrosion Sous Contrainte en milieu REP simulé la formation d'une double couche de spinelles, soit une couche externe constituée de grossières spinelles de Fe_3O_4 et d'une couche interne constituée de spinelles de type $FeCr_2O_4$. L'interface oxyde/métal est enrichie en nickel. La représentation schématique de cette couche proposée par Terachi (Terachi, Fujii et al. 2005) est présentée **Figure I- 3** .

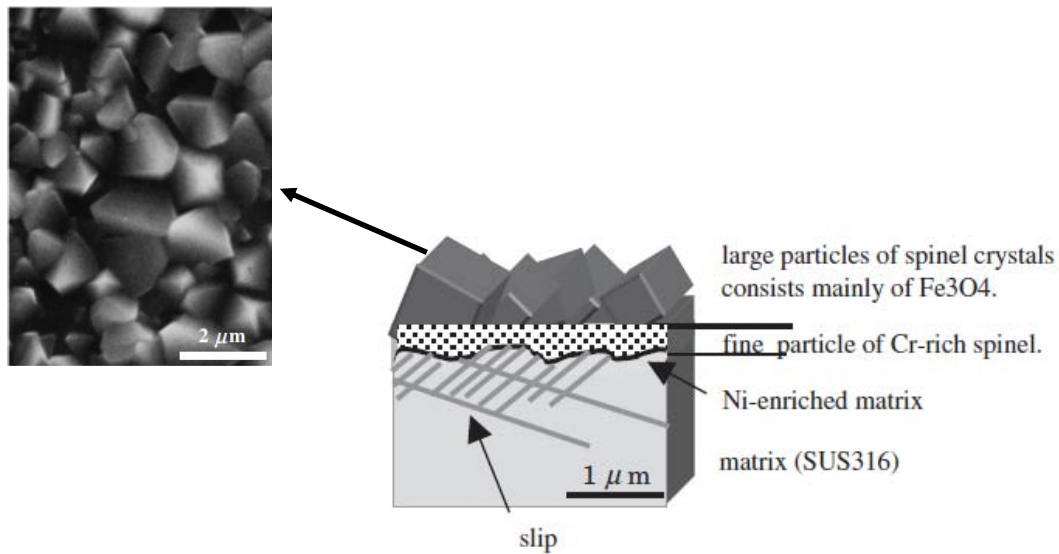


Figure I-3 : Représentation schématique de la couche d'oxyde duplex par Terachi (Terachi, Fujii et al. 2005) . En haut à gauche micrographie MEB de la couche d'oxyde externe constituée de cristallites de magnétite dont la taille varie de 0,2 à 3μm d'un acier 316L oxydé en milieu REP simulé à 320°C, 500h.

Structure bi couche des films d'oxydes

Afin d'explicitier la structure bi couche de l'oxyde, Ziemniak et al (Ziemniak and Hanson 2002) proposent un point de vue relatif à l'immiscibilité des spinelles formées. En effet, la couche interne est composée de micro spinelles directes tandis que la couche externe est constituée de grosses spinelles inverses. La présence de ces deux catégories de spinelles impose donc une limitation dans le processus de mélange des deux sous couches, car les deux solutions solides (appelées communément solution de Sölvi) ne se mélangent pas complètement. L'auteur précise également que la température de parfaite miscibilité est estimée à 800°C et que en deçà de cette température, les deux couches de spinelles sont séparées, de manière plus ou moins précise selon la température (**Figure I-4**).

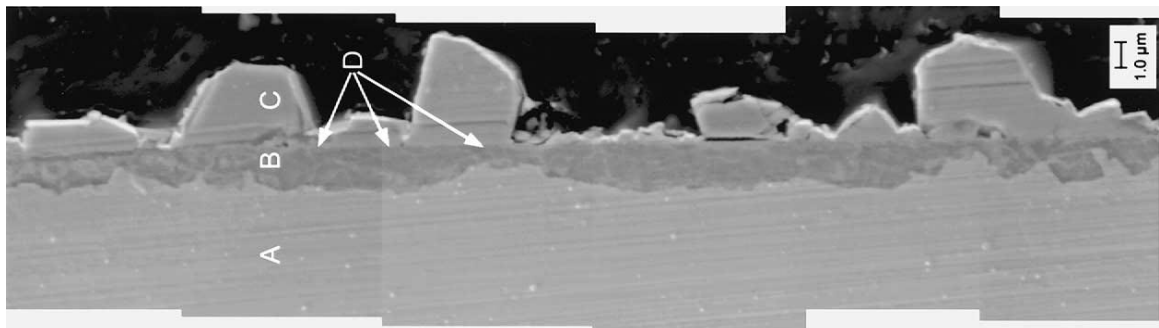


Figure I-4 : Vue en coupe d'une plaquette de 304 oxydé en milieu lithié à 300°C. Les lettres indiquent A) substrat 304 B) couche interne C) couche externe de l'oxyde D) interface entre la couche interne et la couche externe.

Pour la formation du film bi couche, il faut noter l'importance de la concentration en produits de corrosion et le degré de saturation du milieu car ils déterminent également la nature de la couche d'oxyde. Lister (Lister, Davidson et al. 1987) montre que dans un milieu lithié filtré de toutes espèces de corrosion, la couche d'oxyde formée est dépourvue des cristaux de magnétites à l'exception de régions de la surface du matériau dans lequel les transferts de masse sont rendus possibles, par exemple des rayures. L'auteur précise que la croissance de la couche externe est due, non seulement aux espèces présentes en solution (relâchées auparavant), mais également au contrôle de la diffusion des espèces qui traversent la couche interne.

Dimensions des couches

Les mécanismes de formation du film interne considèrent une croissance vers l'intérieur du métal à partir de l'interface métal/oxyde selon le processus de diffusion à l'état solide. D'après la littérature, cette diffusion vers l'intérieur serait l'étape limitante du processus de croissance de la couche si on pose l'hypothèse que les vitesses de réactions chimiques sont instantanées (Potter and Mann 1961; Robertson 1989). L'interface oxyde interne/oxyde externe serait l'interface initiale métal/solution. De fait, le volume initial du métal ayant conduit à la formation de l'ensemble de la couche d'oxyde (interne + externe) correspond au même volume que celui de la couche d'oxyde interne. Le rapport du volume total d'oxyde formé (interne + externe) / le volume du métal consommé défini par Pilling et Bedworth est égal à 2,07 pour l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) et 2,10 pour la magnétite (Fe_3O_4). Le volume total de la couche d'oxyde donc égal à deux fois le volume du métal consommé. Cela suggère donc que les épaisseurs des couches interne et externe sont égales, à la condition exclusive qu'il n'y ait pas de perte de matière lors de la croissance de la couche d'oxyde externe. Dans ce cas, le relâchement des espèces en solution serait nul.

Cette configuration est peu plausible et de nombreuses études indiquent que la formation de la couche externe de l'oxyde est plus complexe et est la résultante de plusieurs phénomènes en compétition : la croissance de la couche d'oxyde interne de l'interface métal/oxyde vers l'extérieur de l'oxyde, la dissolution de la couche externe par la solution et la précipitation des espèces dissoutes à la surface de l'oxyde.

Les mécanismes de formation de la couche d'oxyde sont donc complexes et généralement développées sur la base d'un type de diffusion précis (à travers le corps solide, le liquide ou les court – circuits de diffusion). Quelques mécanismes représentatifs des 3 types de diffusion pré cités sont présentés dans le paragraphe suivant.

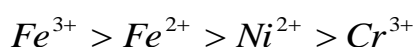
ii. Modèles de corrosion des aciers inoxydables en milieu aqueux.

De nombreux modèles ont été proposés afin d'expliquer la croissance de la couche d'oxyde en milieu aqueux. L'étape limitante de la croissance de la couche d'oxyde est représentée généralement par les trois types de diffusion suivants:

- la diffusion à l'état solide à travers la couche solide

- la diffusion à l'état liquide par l'intermédiaire des micro ou nanopores de la couche passive
- la diffusion à l'état solide à travers les défauts de structure: les joints de grain.

Tous les modèles développés sur la base des théories de diffusion permettent d'accéder à la vitesse de croissance du film en ayant accès simplement à des paramètres physiques simples tels le coefficient de diffusion des éléments concernés par les réactions électrochimiques. Il n'est cependant constant que pour les films de nature duplex, les spinelles de fer sont formés par la diffusion du fer vers la solution (couche externe) et la diffusion de l'oxygène contenu dans la molécule d'eau vers le métal (couche interne). La présence d'un ion ou d'un autre dans l'une des couches s'explique, selon Allen et al (Allen 1988) par les gradients de vitesses de diffusion propres à chaque espèce ionique du spinelle, soit :



Le chrome est donc majoritairement retenu dans la couche interne et on note un enrichissement de l'interface en Nickel.

➤ Diffusion à l'état solide: Modèle de Wagner

Ce modèle considère un cristal parfait sans joints de grain ni défauts de structure, soit un monocristal idéal. La vitesse d'une réaction décrite par ce modèle se traduit par la loi classique de vitesse parabolique :

$$x^2 = k_p t \longrightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{2x}$$

Où

x = Epaisseur de la couche

t = Variable

k_p = Constante de vitesse parabolique.

La vitesse de la réaction est donc inversement proportionnelle à l'épaisseur du film. L'auteur suppose que la vitesse de croissance de la couche protectrice est contrôlée par la vitesse de migration des ions et des électrons à travers celle-ci. Il suggère donc que l'étape limitante du processus global d'oxydation est la diffusion des espèces sous l'influence du gradient de potentiel chimique existant dans la couche en cours de croissance et de potentiel électrique, sachant que les particules sont chargées. Pour chaque espèce i donc, le flux J_i est donné à la température T par la relation suivante (équation de Nernst-Planck) :

$$J_i = -\frac{D_i C_i}{kT} \left[\frac{d\mu_i}{dx} + q_i E \right]$$

Où

J_i = Flux de l'espèce i

D_i = Coefficient de diffusion de l'espèce i

C_i = Concentration de l'espèce i

T = Température

$\frac{d\mu_i}{dx}$ = gradient de potentiel chimique

q_i = valence de l'espèce i

E = champ électrique

Les hypothèses suivantes ont été posées par l'auteur :

- La croissance de la couche est contrôlée par la diffusion des espèces à travers la couche d'oxyde
- Les interfaces interne (métal/oxyde) et externe (oxyde/gaz) sont à l'équilibre thermodynamique
- Le transport des espèces s'effectue en régime quasi-stationnaire et les conditions aux limites sont constantes au cours du temps,
- La couche est compacte et adhérente au substrat
- L'oxygène moléculaire ne diffuse pas dans le métal

La croissance de la couche d'oxyde, décrit par le modèle réactionnel de Wagner est schématisé **Figure I-5** :

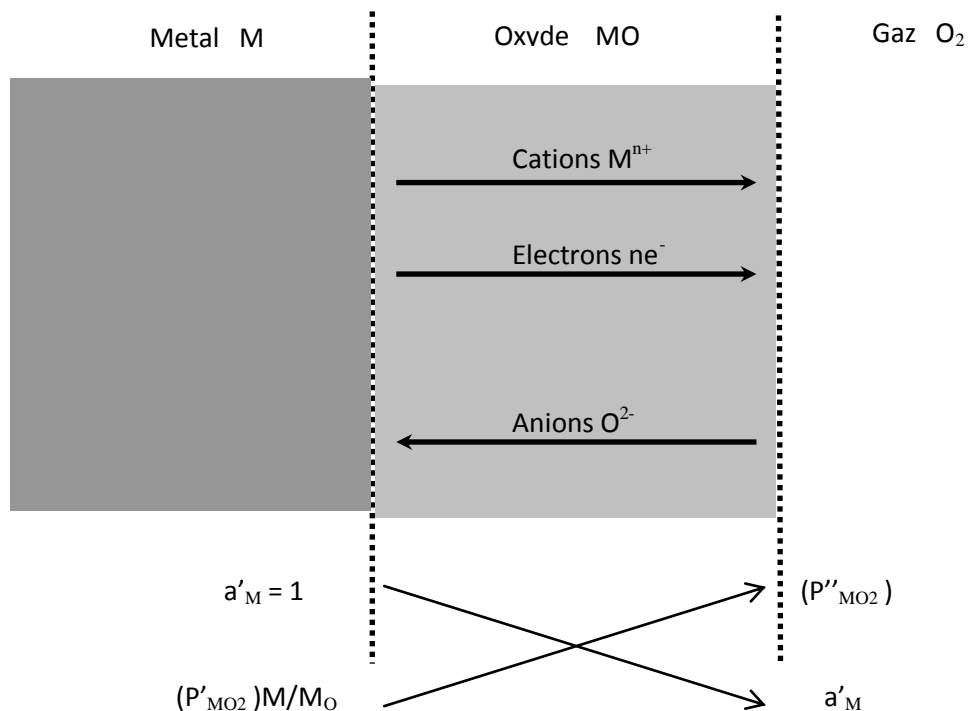
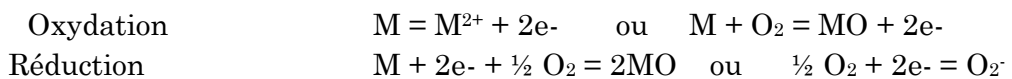


Figure I-5 : Modèle de WAGNER, oxydation d'un métal M en oxyde MO sous oxygène à haute température.

Les Réactions mises en jeu lors de la formation du film d'oxyde sont les suivantes :



Chaque interface est caractérisée par l'activité et la pression du gaz oxydant dont les expressions sont les suivantes :

$$a'_M = \frac{1}{P''_{O_2}} * 1/2 \exp\left(\frac{\Delta G_{MO}^0}{RT}\right) \quad (P'_{O_2})M / M_O = \exp\left(\frac{\Delta G_{MO}^0}{RT}\right)$$

Avec

- a'_M = l'activité de l'oxygène à l'interface métal/oxyde
- $(P'_{MO_2})M/M_O$ = Pression de gaz oxydant à l'interface Métal / oxyde
- P''_{MO_2} = Pression de gaz oxydant à l'interface Oxyde / Gaz
- ΔG_{MO}^0 = Variation de l'énergie libre de Gibbs en conditions standard
- R = Constante des gaz parfaits
- T = Température

Wagner s'intéresse aux oxydes dont la conductivité électrique est beaucoup plus faible que la conductivité électronique, c'est-à-dire ceux pour lesquels la croissance est contrôlée par la diffusion des espèces ioniques.

Compte tenu des hypothèses posées (interfaces à l'équilibre thermodynamique et quasi stationnarité des transports d'espèces), l'expression de la constante cinétique parabolique kp est proposée :

$$kp = 1/2 \int_{P_{Ox}^i}^{P_{Ox}^e} \left[\frac{Z_c}{|Z_a|} D_M + D_O \right] d(\ln(P_{Ox}))$$

Avec

- P_{ox}^e = Pression de gaz oxydant à l'interface externe = P''_{MO_2}
- P_{ox}^i = Pression de gaz oxydant à l'interface interne = $(P'_{MO_2})M/M_O$
- Z_c = Valence de l'espèce cationique
- Z_a = Valence de l'espèce anionique
- D_m = Coefficient de diffusion dans le métal de l'oxygène (cm²/s)
- D_o = Coefficient de diffusion dans l'oxyde de l'oxygène (cm²/s)

L'intérêt du modèle est qu'il évalue la cinétique d'oxydation du métal en fonction de paramètres cinétiques et thermodynamiques facilement accessibles tels des coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et le métal. Dans le cas où l'espèce qui diffuse plus vite et gouverne la cinétique d'oxydation est connue, ainsi que la nature des défauts ponctuels prédominants dans la couche d'oxyde formée, la constante parabolique peut s'exprimer aisément en termes de concentration et de diffusivité des défauts et de gradient de potentiels électrochimiques. Cependant, pour mettre au point le modèle, l'auteur fait plusieurs hypothèses fortes très limitatives pour des systèmes complexes, dans la mesure où la charge des défauts n'est pas constante et évolue pendant la formation du film passif. Le modèle n'est plus applicable dans ce cas.

De plus, il est applicable à un métal idéal sans défauts, loin de la réalité des alliages industriels. Il convient donc d'étudier des modèles considérant plus en détail les défauts ponctuels existant dans le réseau cristallin, tels le modèle de Mc Donald.

Le modèle de Wagner ne rend pas compte de la nature duplex du film formé, le modèle des nanopores est plus approprié de ce point de vue.

➤ Diffusion à l'état liquide: Modèle des nanopores et de leur blocage

Les mécanismes de diffusion des espèces en solution dans le cas de couches poreuses sont à la base des modèles de croissance de la couche solide proposés dans un premier temps par Evans puis par Castel et Masterson (Castle and Masterson 1966.). La modèle de Castel et Masterson a été développé sur la base de l'oxydation d'un acier en milieu alcalin ou acide à 300°C. Les couches d'oxyde de surface résultantes sont de nature duplex. Les auteurs posent l'hypothèse majeure selon laquelle la *couche d'oxyde est poreuse*, permettant ainsi une interconnexion entre la surface métallique et la solution oxydante. La première conséquence de cette porosité nanométrique est que la cinétique des mécanismes de diffusion à l'état solide est plus lente que la cinétique de formation de la couche d'oxyde généralement observée. Ainsi les mécanismes d'oxydation sont liés à la présence des pores au sein de la couche d'oxyde.

La vitesse d'oxydation est corrélée au flux de diffusion J_i des espèces ioniques à travers l'environnement aqueux contenu dans les nanopores. L'auteur considère que le flux d'ions métalliques participant à la croissance de la couche d'oxyde, soit le flux d'ions métalliques migrant du métal vers l'oxyde, correspond à la moitié du flux total d'ions métalliques. Ce flux est donné par la 1^{ère} loi de Fick :

$$J_i = D_i \frac{C_{M/MO} - C_{MO/S}}{x}$$

Où

- J_i = Flux d'ions métalliques à l'interface migrant du métal à l'oxyde
- D_i = Coefficient de diffusion de l'ion métallique dans l'oxyde
- $C_{M/MO}$ = Concentration de l'ion métallique i à l'interface métal/oxyde
- $C_{MO/S}$ = Concentration de l'ion métallique i à l'interface oxyde/solution
- x = Profondeur de diffusion de l'espèce i

La cinétique de corrosion, en termes de perte de masse du métal initial est de type parabolique et s'écrit comme suit :

$$W^2 = k_p t$$

Avec

$$k_p = 4 \bullet \left(\frac{M_i \bullet \rho_{ox}}{M_{ox}} \right) \bullet D_i \bullet \nu \bullet (C_{M/MO} - C_{MO/S})$$

Où

- W = Perte de masse (g)
- K_p = Constante d'oxydation parabolique
- t = Durée d'exposition (h)
- M_i = Masse molaire des ions métalliques dans l'oxyde
- M_{ox} = Masse molaire de l'oxyde

ρ_{ox} = densité de l'oxyde
 D_i = Coefficient de diffusion
 v = Taux de porosité dans l'oxyde

Ainsi, la porosité du film joue un rôle important dans la mesure où le blocage des pores conditionnerait les cinétiques de formation du film ainsi que leur nature duplex. En effet, Castel et Masterson préconisent que le fer se dissout à la base des pores présents dans la couche d'oxyde interne et diffuse dans la solution à travers ces pores. Les ions Fer sont ensuite précipités et forment la couche externe microcristalline. La couche interne elle, croît à la surface du métal, en lieu et place du métal oxydé. Ainsi la couche interne se situe à l'interface métal oxyde comme précisé plus haut. La solubilité du fer dans l'oxyde apparaît donc ainsi comme étant une étape limitante de la croissance globale du film.

Cependant, les auteurs sont divisés quant à la solubilité du fer, et donc sa précipitation à l'intérieur de ces pores. Bignold et al (Bignold, GARNSEY et al. 1972) posent l'hypothèse d'une absence de blocage des pores. Ils estiment qu'il existe un gradient dans la stœchiométrie de l'oxyde qui maintient l'équilibre de solubilité du fer dans la couche d'oxyde. Cette solubilité constante à travers la couche d'oxyde empêche toute précipitation dans les pores et explique donc la croissance continue de l'oxyde.

A l'inverse, les travaux d'Evans montrent un blocage progressif des pores lors de la durée d'oxydation. Selon l'auteur, la cinétique de croissance du film est contrôlée par la diffusion des espèces à travers les pores, mais en prenant en compte la réduction de la vitesse d'oxydation en fonction du temps, dû au blocage progressif des pores pendant le développement de la couche. Les étapes limitantes de la cinétique d'oxydation sont donc le transport des espèces en phase liquide à travers les pores et l'obturation progressive des pores. Le modèle de corrosion proposé par Evans est le suivant :

$$m = \frac{n_0}{k_2} \cdot (1 - \exp(-k_1 \cdot k_2 \cdot t))$$

Où

m = perte de masse par unité de surface
 n_0 = densité initiale des pores dans l'oxyde
 k_1 = constante caractéristique du transport à travers les pores
 k_2 = constante caractérisant l'obturation des pores
 t = Durée d'oxydation

Cette loi de type exponentielle, simple, justifie effectivement le ralentissement de la corrosion avec le temps observé sur les aciers exposés en milieu aqueux.

Cependant, le point faible de ces modèles basés sur la diffusion des espèces à travers les pores est que ces pores n'ont jamais pu être mis en évidence.

➤ *Modèle de Robertson : diffusion à travers les joints de grains de l'oxyde*

Robertson (Robertson 1989) a ré examiné les modèles de corrosion basés sur la diffusion des espèces dans la solution à travers les pores, considérés longtemps comme étant les

modèles décrivant au mieux la croissance de la couche d'oxyde. Il a cependant souligné trois déficits de ce type de modèles, en particulier la modèle de Castel et Masterson :

- ✓ Ces modèles ne prennent pas en compte les similitudes observées entre les résultats des oxydations en eau pure et en milieu vapeur, malgré l'impossibilité du transport des espèces dans une solution en milieu vapeur.
- ✓ La taille et la densité des pores observées sont trop faibles par rapport aux flux d'espèces (les ions fer en particulier) pour permettre la croissance du film et ainsi corroborer les modèles de Castel Masterson (Castle and Masterson 1966.) ou Bignold et al (Bignold, Garnsey et al. 1972).
- ✓ L'incompatibilité entre les énergies d'activation des réactions de corrosion observées sous O_2 , CO_2 , phase vapeur (dont le point commun est l'étape limitante du processus de corrosion qui est la diffusion des ions Fer le long des joints de grain de l'oxyde) et celles obtenues pour le modèle pores – solution (dont l'une des étapes limitantes est la diffusion des ions aqueux en solution à travers les pores). Ainsi, la vitesse de croissance de la couche d'oxyde pour les modèles de pores est incompatible avec le coefficient de diffusion du fer en solution.

Partant de ces constats, Robertson suggère que la diffusion des espèces ne serait pas seulement assurée par l'intermédiaire des pores, mais également par un autre type de court circuit de diffusion : les joints de grain présents dans l'oxyde. Ainsi, la couche d'oxyde interne serait constituée de micrograins formant des nanopores à leur intersection triples. Les flux ioniques (ions métalliques et oxygène) peuvent ainsi diffuser à travers la couche. L'intérêt du modèle est que l'oxygène de la molécule d'eau a la possibilité de diffuser le long des joints de grain, d'autant plus que sans ces court - circuits de diffusion, la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers le réseau cristallin de l'oxyde (trop faible) ne permettrait pas d'expliquer la croissance de la couche d'oxyde.

Avec ce modèle, Robertson propose que les couches d'oxyde croissent par l'accès de la solution à l'interface métal/oxyde, par l'intermédiaire des micropores de l'oxyde (couche interne) et par la diffusion des ions fer (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) le long des joints de grain de l'oxyde (couche externe). Vu que le coefficient de Pilling – Bedworth est de l'ordre de 2, les couches d'oxyde interne et externe sont de même épaisseur, la moitié des ions disponibles dans le substrat pour l'oxydation du métal participent à la formation de la couche interne (avec l'ion O_2^- comme oxydant) et l'autre moitié diffuse par les joints de grain pour former les spinelles de magnétite constituant la couche d'oxyde externe. Ces spinelles de magnétite peuvent être dissoutes et relâchées en solution. La constante k_p de corrosion est de type parabolique.

Afin d'assurer une conservation de la charge lors des réactions électrochimiques (**Figure I-6**), le courant ionique présent à travers la couche est balancé par 3 moyens : la diffusion d'électrons, la diffusion des protons ou par un courant externe fourni par une électrode externe dans le cas de la corrosion aqueuse.

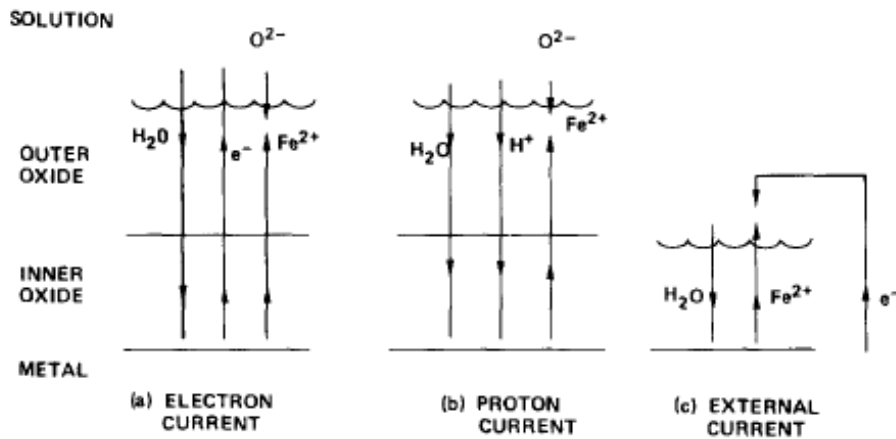


Figure I-6 : Phénomènes de transport des ions métallique et des ions O^{2-} pendant la corrosion aqueuse à haute température lorsque la courant de compensation des charges ioniques est apporté par a) les électrons b) les protons c) une alimentation extérieure.

II.2.4. Influence de l'écrouissage de surface

Dans la perspective de l'étude de la réactivité de surface de l'acier 304, l'écrouissage initial du matériau est important dans la mesure où il modifie le développement de la couche d'oxyde en surface. Il faut rappeler que l'écrouissage résultant d'une préparation de surface type polissage mécanique induit la présence de défauts de structure de type dislocations ou lacunes à la surface du métal.

Tapping et al (Tapping, Davidson et al. 1986) montrent que l'électro polissage, en réduisant la zone écrouie constituée de défauts microstructuraux permet d'augmenter la résistance à la corrosion d'un acier 304 en favorisant la création d'une couche interne appelée couche barrière enrichie en chrome. Cette couche ralentirait la formation de la couche d'oxyde externe constituée de spinelles de magnétite. Ainsi la couche d'oxyde formée sur un échantillon poli « proprement » serait plus épaisse que celle formée sur un échantillon qui aurait subi un polissage mécanique. (Maekawa 1967) et (Warzee 1965) confirment qu'en milieu aqueux, la vitesse d'oxydation est supérieure sur un échantillon traité chimiquement que sur celui traité mécaniquement.

Couvant (Couvant 2003) explique cette accélération de l'oxydation par l'écrouissage par l'adhérence de la couche externe de magnétite. Il précise qu'en l'absence d'écrouissage superficiel, les cristallites de magnétite forment une couche d'oxyde dense et régulière en surface, tandis qu'en présence d'écrouissage, les cristaux de magnétite croissent avec une faible surface de contact avec le métal, d'où une protection de la couche d'oxyde moins effective.

Par ailleurs, les travaux de Carrette (Carrette 2002) sur l'alliage 600 ont révélé la présence d'une zone recristallisée à nanograins (dont la provenance n'est pas précisée), en sous couches et montré son influence néfaste dans les premières étapes de l'oxydation sur l'épaisseur de la couche d'oxyde créée. Cependant, le modèle développé par Carrette prévoit que, une fois cette zone recristallisée dissoute, la cinétique d'oxydation devienne négligeable. Cette conclusion ne corrobore cependant pas le modèle de corrosion parabolique qui lui prévoit un relâchement asymptotique.

A présent, nous nous intéressons à la corrélation entre les mécanismes de corrosion décrits ci-dessus et les mécanismes de plasticité, conduisant à la fissuration par CSC des aciers austénitiques inoxydables en milieux aqueux.

II.2.5. Mécanismes de base à l'origine de la CSC des aciers inoxydables en milieu primaire des REP.

i. Effet de la plasticité sur les réactions électrochimiques.

En présence de contraintes externes mécaniques induisant la déformation plastique, des modifications au niveau de la morphologie de la surface se produisent : des hétérogénéités rendent la surface plus réactive. Il s'agit de marches monoatomiques, des émergences en surface de dislocations mobiles évoluant dans le volume formant ainsi des crans et des marches de hauteurs variables. Ces hétérogénéités de surface favorisent une modification des processus électrochimiques, des potentiels de dissolution ou d'adsorption des espèces oxydantes. La rupture du film passif par ces émergences de lignes ou de bandes de glissement en surface expose le métal au milieu par endroit, favorisant ainsi la dissolution sur la surface dépassivée.

Feaugas (Feaugas, Savall et al. 2009) impute cette influence à un mécanisme de localisation des dislocations dans des structures organisées en amas, cellules ou murs plus ou moins intenses et hétérogènes. Lors de la déformation plastique, les dislocations émergeant en surface s'organisent dans ces structures, créant ainsi des concentrations de contraintes à longue distance associées à une variation d'entropie. Notons qu'il est intéressant dans ces cas de quantifier la contrainte résiduelle qui subsiste dans le volume de matière testé. Le nombre de sites d'absorption croît également avec la multiplication des dislocations. La densité du courant de dissolution mis en jeu dans les réactions électrochimiques croît avec le taux de déformation (*Figure I-7*). Cependant, un phénomène de restauration peut se mettre en place au début de la déformation lorsque la surface non polie est localement saturée en dislocations, résultat de la recombinaison ou de l'annihilation des dislocations au sein même des murs des cellules ou de bandes de localisation. La localisation de la déformation plastique réduit donc localement la surface dépassivée (moins de bandes de glissement émergentes), et par conséquent la densité de courant anodique. Cependant, au bout de 10% la densité du courant de dissolution croît à nouveau avec le taux de déformation plastique.

Notons également que les densités de courant de dissolution globalement mis en jeux sont inférieures sur une surface polie électrolytiquement sont plus importantes, soit un effet accélérant de la corrosion par une préparation de surface plus soignée.

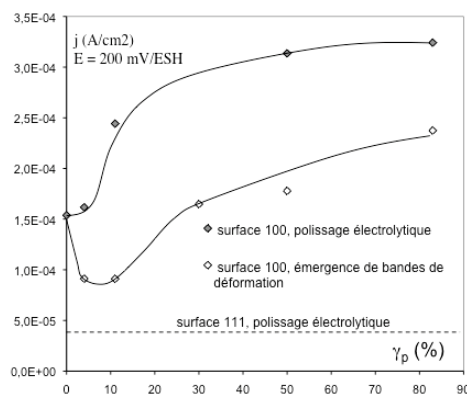


Figure I-7 : Evolution de la densité de courant en fonction du taux de cisaillement plastique (Feaugas, Savall et al. 2009)

Dans les phénomènes de fissuration par CSC, les mécanismes de déformation plastique ont donc une grande importance sur les réactions électrochimiques au même titre que l'état d'écaillage de la surface, et sont donc évalués avec intérêt.

ii. Modélisation de la CSC, Interactions oxydation – plasticité.

La modélisation de la CSC a beaucoup évolué depuis une dizaine d'année. Aux modèles de dissolution anodique essentiellement axés sur la chimie et l'environnement, ont succédé des modèles qui mettent en évidence une interaction réciproque plasticité – oxydation. Ainsi, une dissolution anodique peut modifier la plasticité en surface d'un matériau, de même que cette plasticité intervient sur les réactions électrochimiques locales. Cependant, aucun modèle validé par des expérimentations ne rend compte de manière concise de la cinétique de fissuration par des aciers austénitiques inoxydables en milieu REP. Afin d'appréhender les interactions oxydation - plasticité conduisant à la fissuration, l'intérêt sera donc porté dans cette partie sur deux modèles importants mis en place pour des aciers inoxydables austénitiques (304L en particulier) : le modèle de dissolution anodique de Ford (CSC aciers inoxydables en milieu REB) et le modèle de Jones démontrant l'effet des lacunes.

➤ Modèle de dissolution anodique (Slip dissolution model)

De nombreux modèles liant l'avancée de la fissure (propagation) à la dissolution et l'état de contrainte / déformation dans cette région ont été proposés

Les bases de ce modèle ont été posées par Logan (Logan 1952), la modèle a été développé par Ford (Ford 1990) complété par Newman (Newman 1994). La rupture du film passif thermodynamiquement stable initie la dissolution du métal mis à nu et ensuite la repassivation du film. Le modèle de dissolution anodique est basé sur la thèse selon laquelle, la propagation de la fissure est le résultat des réactions de dissolution anodique se produisant en pointe de fissure, lorsque cette zone est déformée en continu. Il s'agit d'une compétition entre la vitesse de dissolution du métal, directement reliée à la vitesse de déformation en pointe de fissure et la vitesse de repassivation du film. Staehle (Staehle 1971) indique que lorsque la vitesse de repassivation du film est trop

rapide, la fissure s'arrête tandis que lorsqu'elle est trop lente, la dissolution anodique prend le dessus et il en résulte un arrêt de la fissure par corrosion généralisée. Le cas n°2 de la **Figure I-8** correspond à une cinétique de repassivation du film favorable à la fissuration.

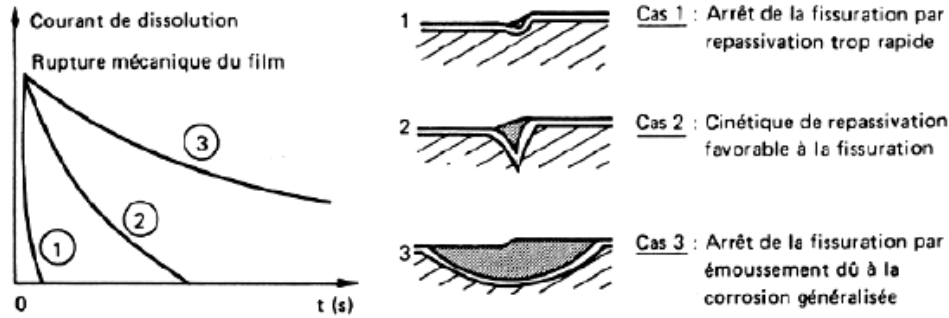


Figure I-8 : Influence de la vitesse de repassivation sur la croissance de la fissure d'après la modèle de dissolution anodique (Staehle 1971)

Les principaux facteurs déterminant la vitesse moyenne de propagation des fissures pour un couple matériau – environnement donné par le modèle de dissolution anodique sont : l'oxydation en fond de fissure (quantifiée par la densité de charge passant entre deux ruptures du film Q_f), la vitesse de passivation (formation d'un film thermodynamiquement stable) et la fréquence de rupture du film passif en fond de fissure (gouvernée par la vitesse de déformation en fond de fissure et la déformation).

$$\bar{V}_f = f(\dot{\varepsilon})$$

Par l'intermédiaire de la loi de Faraday, la vitesse de propagation moyenne est quantifiée comme suit :

$$V_t = \frac{M}{z\rho F} \cdot \frac{Q_f}{\varepsilon_f} \cdot \dot{\varepsilon}_{ct}$$

Où :

V_f = Vitesse moyenne de propagation de la fissure

M = Masse atomique du métal

ρ = Masse volumique du métal

z = Nombre d'électrons impliqués lors de l'oxydation du métal

F = Constante de Faraday

La densité de charge est une fonction du temps et s'exprime comme suit : $Q_f = \int_0^{t_f} i dt$. De

plus, lors de la passivation, le courant suit une loi puissance et s'exprime comme suit :

$$i = i_0 \left(\frac{t}{t_0} \right)^{-n}$$

Après intégration de la densité de charge, la vitesse moyenne de propagation de la

fissure s'écrit ainsi : $V_t = A \cdot (\dot{\varepsilon}_{ct})^n$ où $A(n) = \frac{M}{z\rho F} \frac{i_0 \cdot t_0^n}{(1-n) \cdot \varepsilon_f^n}$

La vitesse moyenne de propagation est donc une fonction puissance de la vitesse de déformation en pointe de fissures. D'après ce modèle, la vitesse de propagation de la fissure peut être prédite en maîtrisant la vitesse de déformation en fond de fissures et les paramètres de l'environnement.

➤ Modèle de Jones ou effet des lacunes

Les travaux de Revie (Revie and Uhlig 1974) sur le fluage du cuivre dans une solution d'acétate désaérée (Ph = 3,7 à température ambiante) ont mis l'accent sur une influence de la dissolution anodique dans le phénomène de fluage. En effet, l'amplitude du fluage augmente fortement lorsqu'un courant de dissolution est appliquée et baisse drastiquement lorsque ce courant est interrompu (*Figure I-9*). Ce phénomène a été attribué à la génération de lacunes lors de la dissolution.

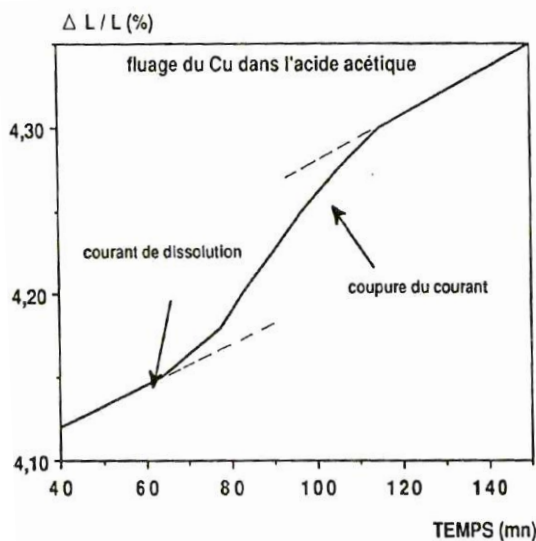


Figure I-9: Fluage du cuivre en condition de dissolution généralisée dans une solution acétate désaérée à pH 3,7 (Revie and Uhlig 1974)

Cette idée est à la base du modèle de Jones (Jones 1985) qui considère qu'en fond de fissures la production de lacunes favorise la plasticité d'une part par la montée de dislocations et d'autre part, par leur recombinaison sous forme de bilacunes dans les plans denses. Il s'applique à des matériaux cfc ductiles recouverts d'une couche protectrice et sollicités dans un domaine de potentiel favorable à la dissolution anodique.

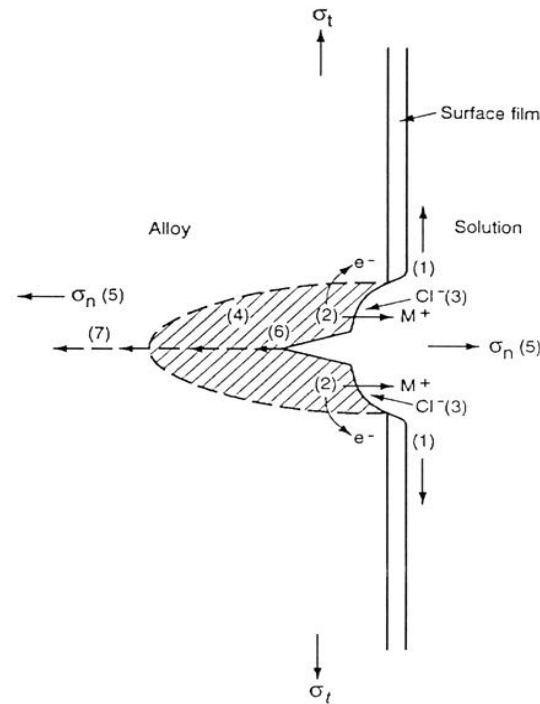


Figure I-10 : Schématisation des différentes étapes de l'endommagement en CSC selon Jones (Jones 1985).
 σ_t est la contrainte transversale le long de du sens de chargement et σ_n la contrainte qui lui est normale et orientée dans la direction de la propagation de la fissure.

Le modèle de Jones (**Figure I-10**) (Jones 1985) décrit le cycle d'endommagement selon les étapes suivantes :

- 1 – Rupture localisée du film d'oxyde par les bandes de glissement qui accommodent la plasticité en fond de fissure. La pointe de fissure est ainsi localement mise à nu
 - 2 - Couplage galvanique entre le métal mis à nu et les surfaces non dépassivées (lèvres de la fissure), rendant possible une dissolution anodique du métal.
 - 3 - La repassivation est d'autant plus retardée que d'ions Cl⁻ sont présents dans la solution.
 - 4 - Un adoucissement local se produit, dû au fait que des lacunes se sont formées sous la couche d'oxyde, rendant les dislocations en surface plus mobiles
- A l'inverse, l'effet de la triaxialité des contraintes conduit à la restriction du glissement qui est alors confiné dans des bandes intenses. L'auteur précise que ces bandes correspondent à celles pour lesquelles la dissolution est active. Cette incompatibilité entre l'atténuation du durcissement et les conditions de restriction de glissement, favorise l'amorçage de fissures fragiles.
- 5 - Ces fissures se propagent par microclivage lorsque les bilacunes se forment et migrent vers les plans de faible énergie (généralement {100} et {110}).
- Le cycle se répète ainsi jusqu'à ce que la fissure s'arrête dans le métal non affecté.

La synthèse de ces modèles montre que la CSC est un mécanisme complexe impliquant de nombreux paramètres expérimentaux. Une étude complète du phénomène ne saurait être réalisée sans prendre en compte les mécanismes de réactivité de la surface qui conditionnent les caractéristiques du film passif de surface formé. L'interaction entre ce film, les mécanismes de plasticité en pointe de fissure et l'application d'une sollicitation

mécanique sont à l'origine de la fissuration par CSC dont nous parlons dans le paragraphe suivant.

I.3. Corrosion sous contrainte des aciers inoxydables écrouis.

I.3.1. Généralités :

La susceptibilité des aciers inoxydables austénitiques à la corrosion sous contrainte (CSC) est un phénomène bien connu et identifié dans des réacteurs à eau bouillante (REB) en milieu oxydant. L'écrouissage à froid a été identifié comme un paramètre déterminant pour l'accélération de la vitesse de fissuration et la réduction du temps d'initiation de la fissuration pour les aciers inoxydables austénitiques testés dans un environnement simulé du milieu REB.

Le potentiel de corrosion habituellement mesuré pour les aciers inoxydables austénitiques exposés au milieu primaire des REP apparaît inférieur au potentiel critique pour l'initiation de la fissuration à la CSC, et donc trop faible pour promouvoir la sensibilité à la Corrosion Sous Contrainte des aciers inoxydables en l'absence d'espèces « agressives ». Les aciers austénitiques ont donc été considérés initialement comme immunisés à la CSC en milieu primaire hydrogéné.

Cependant, de récentes études (Herms, Raquet et al. 2005) (Couvant 2003) (Arioka 2002) (Castaño, Redondo Garcia et al. 2003) ont montré que des aciers inoxydables austénitiques fortement écrouis et soumis à une sollicitation dynamique étaient sensibles à la CSC en milieu primaire hydrogéné.

Dans les années 60, les fissurations découvertes dans les vis de liaison en 316L des internes du réacteur de Thilange en service en milieu REB avaient été imputées en partie à la CSC, la teneur en oxygène dissous étant un facteur prépondérant, teneur corrélée, en milieu REB à la vitesse de fissuration par Bengtsson (Bengtsson, 1990). La sensibilité à la corrosion sous contrainte des aciers austénitiques est donc corrélée principalement à la **teneur en oxygène dissous** dans le milieu liée au potentiel de corrosion et à **l'écrouissage préalable** du matériau. Afin de réduire cette teneur en oxygène formée par la radiolyse de l'eau et ainsi rendre le milieu réducteur, de l'hydrogène est dissous dans le milieu. Le potentiel de corrosion est ainsi réduit. Le milieu primaire a donc pour rôle d'assurer l'intégrité de la structure en minimisant la corrosion généralisée des alliages, la fissuration par CSC ou la fatigue corrosion dans le milieu, de maîtriser la radioactivation et optimiser les performances du fluide caloporteur.

Dans la suite, nous identifierons les paramètres influant sur la fissuration des aciers austénitiques en milieu primaire REP, en dissociant l'amorçage et la propagation des fissures.

I.3.2. Milieu primaire REB versus milieu primaire REP

Les milieux d'intérêt pour l'industrie du nucléaire sont généralement les milieux REB (Réacteurs à Eau Bouillante) et REP (Réacteurs à Eau sous Pression). Les aciers inoxydables peuvent être sensibles dans ces deux milieux à la CSC, mais pour des raisons différentes. Nous procédons dans un premier temps à une présentation de ces deux milieux avant de noter leurs influences respectives sur la CSC dans le § I.3.3). Précisons que les principaux paramètres qui caractérisent chaque milieu, sont la composition chimique, le niveau « d'agressivité » du milieu symbolisé par le Ph et le potentiel électrochimique, et la température du milieu.

L'environnement REB simulé en laboratoire est caractérisé par sa teneur en Oxygène dissous par rapport au milieu REP. Il est constitué d'une eau pure portée à 288°C dans laquelle est rajoutée une teneur en oxygène dissout comprise entre 1 et 200 ppb pour un potentiel de corrosion variant entre 100 et 200mV ENH (Electrode normale à Hydrogène). La pression interne de l'eau de 10MPa pour une conductivité de $23\mu\text{S.cm}^{-1}$. Pour le milieu REP, l'eau du circuit primaire contient du bore sous forme d'acide borique HBO_3 , dont l'isotope 10 sert d'absorbant neutronique. Le milieu étant acide à l'addition de l'acide borique, il est rendu légèrement alcalin en ajoutant de l'hydroxyde de lithium LiOH . La quantité d'hydrogène dissoute est comprise, selon les spécifications entre 25 et 50 cc/kg de H_2O . Le Ph du milieu est alcalin à 25°C et est compris entre 7,1 et 7,4. Des polluants tels que l'oxygène dissout, les ions chlorures, les ions fluorures et sulfates sont présents en faible quantité, de l'ordre de 10, 50, 50 et 50 ppb respectivement. Le milieu REP simulé en laboratoire (Cunat 2000) est constitué d'une solution d'eau déminéralisée contenant 1000 à 1200 mg/ L d'acide borique, environ 2mg/ litre de lithine, ces quantités respectant les conditions normales de fonctionnement du milieu REP. L'hydrogène est introduit dans la solution et ajusté aux teneurs spécifiées. Le contrôle de cette teneur est effectué au moyen d'une sonde Ag/Pd.

I.3.3. CSC des aciers inoxydables austénitiques en milieu REP

Il a été précisé, dans les généralités inhérentes à la CSC (§I.3.1) qu'il convenait de faire une délimitation entre l'amorçage d'une fissure et sa propagation. Nous présentons donc les paramètres susceptibles de modifier les mécanismes de fissurations à chaque étape de la fissuration:

i. Amorçage

L'amorçage de fissures dépend des techniques de détection utilisées. Au sens physique du terme, nous nous contenterons de la définition privilégiant le moment où les conditions locales mécaniques, physiques et chimiques sont réunies pour qu'une fissure s'amorce après la durée d'incubation. Dans la pratique, on définit plutôt une longueur de pénétration de la fissure.

En laboratoire, l'amorçage des fissures est étudié par l'observation des surfaces d'éprouvettes de type U – Bend ou RUB (*Figure I-11*) , de même que des éprouvettes

entaillées, de manière à localiser la déformation et imposer de fortes conditions de triaxialité (Lemaître 1990).



Figure I-11 : Epreuve RUB (Reverse U – Bend)

Trois problèmes se posent lorsqu'il s'agit de repérer l'amorçage:

- Lors du suivi de l'amorçage des fissures, il convient de multiplier les possibilités d'ouverture de l'autoclave, ce qui est logistiquement difficile étant donné les conditions d'utilisation des équipements sous pression. La périodicité d'ouverture des autoclaves est généralement de 500h. Cependant, les moyens de détections in-situ : bruit électrochimique, émission acoustique, mesure de chute de potentiel... offrent des solutions efficaces.
- Les arrêts fréquents de l'autoclave, lors des essais interrompus pour le contrôle de l'amorçage, altèrent les conditions nécessaires à la formation des fissures.
- Lors de l'examen des fissures au microscope optique, seules les fissures principales sont détectées et cela impose l'utilisation de moyens de caractérisation plus conséquents, tels la microscopie électronique à balayage, les moyens de détection acoustique...

➤ Conditions favorisant l'amorçage sur les aciers inox.

Peu d'études ont été menées sur l'amorçage de la fissuration en milieu primaire REP. Cependant, des études réalisées au CEA et chez EDF suggèrent que l'amorçage de la fissuration nécessite la présence d'une activité plastique localisée dans le matériau suffisamment pré écroui. Cela se confirme par le fait qu'en chargement statique, nous avons identifié seulement 2 essais réalisés au CEA ayant mené à amorçage : un essai sur éprouvette axisymétrique en 304L pré écroui par fatigue et chargée à 80% de sa charge à la rupture (amorces de fissures dont la longueur ne dépasse néanmoins pas 50 μ m) et interrompue après 17000h (Raquet and Dufour 2001) et un essai sur deux éprouvettes entaillées en V, en 316L écrouie par laminage en milieu REP à 340°C interrompu après 6695 heures (**Figure I-12**).

La difficulté d'amorcer les fissures de CSC par des essais sous chargement statique a conduit les auteurs à initier des essais non statiques, soit des essais à vitesse de déformation imposée sous sollicitations dynamiques. Ces essais ne sont pas représentatifs des conditions d'amorçage dans les réacteurs en service, mais apportent de précieux indices quant aux paramètres importants.

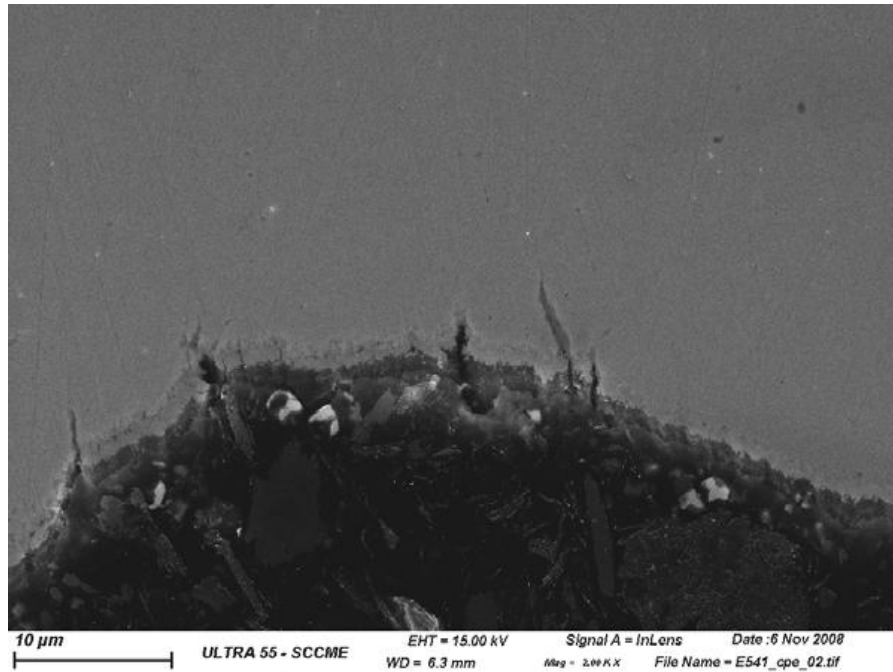


Figure I-12 : Micrographie MEB de la section transverse de la zone en fond d'entaille d'une éprouvette en 316L écroui par laminage sollicitée à charge constante à 340°C en milieu primaire simulé REP (Herms and Sejourne 2008).

➤ Critères d'amorçage

D'après ces études, les aciers inoxydables sont d'autant plus sensibles à l'amorçage à la fissuration que les **contraintes et déformations sont localisées** par la présence d'une entaille sur l'éprouvette et que **l'écrouissage initial est important**. L'**effet du trajet de chargement** est également, dans une moindre mesure, importante pour l'amorçage de la fissuration. La conjonction de ces facteurs peut conduire à l'amorçage de fissures en CSC en milieu primaire REP à 340°C très rapidement (après quelques centaines d'heures seulement).

Le **mode d'écrouissage** est susceptible de modifier la sensibilité du matériau à l'amorçage CSC et le caractère des amorces de fissure en CSC, un pré écrouissage complexe favorisant la fissuration IG (Couvant 2003; Herms, Raquet et al. 2005; Herms and Sejourne 2008) . Herms souligne que la valeur de la **contrainte appliquée** est également un paramètre important, mais reste secondaire par rapport au mode de pré écrouissage (Herms and Sejourne 2008).

Généralement, les fissures s'amorcent sur les premiers microns et changent ensuite de régime ou de nature de fissuration. Une fois les conditions « favorables » réunies, les fissures s'amorcent généralement de manière transgranulaire sur les 20 premiers µm

(Herms and Sejourné 2008). Lorsque le mode d'écrouissage est complexe (exemple du laminage) et que la contrainte appliquée et la vitesse de déformation sont élevées, on peut assister à un mode de transition de fissuration TG \rightarrow IG, initialement observées sur des composants en acier inoxydables issus des réacteurs japonais. Un critère d'amorçage peut donc ainsi être défini par la longueur des fissures « courtes » transgranulaires observées au début de la fissure.

Couvant et al (Couvant 2003) ont défini comme critère d'amorçage une profondeur de fissuration ne dépassant pas 50 μ m pour une taille de grain moyenne de l'ordre de 60 μ m. Au-delà de cette profondeur, une transition amorçage / propagation est donc définie. Ce choix est renforcé par les expérimentations qui rapportent une vitesse de fissuration plus rapide au-delà d'une profondeur de 50 μ m. Cette profondeur étant sensiblement également égale à la taille moyenne des grains de cette nuance l'auteur émet l'hypothèse que la propagation a lieu, une fois que la fissure « courte » a franchi une barrière physique correspondant à un front de fissures. Cette propagation est intragranulaire pour les trajets de pré écrouissage déformation simples, et est d'autant plus intergranulaire que le trajet est complexe.

Pour des essais réalisés sur des éprouvettes plates d'un acier 304 pré écrouies par un trajet simple de déformation (trajet monotone de type traction ou pliage simple) et à vitesse de déformation imposée = 5 x E⁻⁸/s l'auteur définit ainsi un seuil de dureté nécessaire à l'amorçage des fissures : **240HV_{0,1}**. Ce seuil est de **310HV_{0,1}** lorsque le trajet de pré écrouissage est complexe (emboutissage / grenailage). Cela confirme donc le mode d'écrouissage définit le trajet de déformation suivi, et que plus le trajet est sévère et plus la dureté macroscopique pour initier la fissuration ce type d'acier est élevée.

Ces considérations seuil sont donc confirmées et suggèrent qu'au niveau microstructural, il faudrait une densité de dislocation critique et que en ce sens, le pré écrouissage du matériau permet donc d'accumuler les contraintes locales nécessaires à l'amorçage.

L'influence de l'**environnement** sur l'amorçage en CSC n'est pas totalement validé, mais certains auteurs ont constaté la multiplication des amorces de fissures de CSC lorsque la teneur en acide borique est réduite (Arioka 2002; Couvant 2003). De plus, l'amorçage apparaît intergranulaire, à l'inverse de la nature transgranulaire des amorces de fissures observées par Couvant sur les éprouvettes testées en milieu nominal REP. Ainsi, il suggère que dans la gamme 340 – 360°C, les sites d'amorçage ne soient pas uniquement dépendants du pré écrouissage, mais également de la teneur du milieu en acide borique et hydrogène dissous.

En conclusion, l'amorçage peut être observé même sous sollicitations purement statiques sur le matériau testé en présence d'un pré écrouissage très sévère, mais les temps à rupture sont très significativement rallongés sous chargement statique par comparaison avec les conditions de chargement dynamiques. Les sollicitations dynamiques et un pré écrouissage sévère du matériau favorisent l'amorçage de la fissuration par CSC. La réduction des teneurs en acide borique et lithine du milieu sont néfastes vis-à-vis de l'initiation de la fissuration.

ii. Propagation

L'étape d'amorçage est capitale pour tous les phénomènes de rupture mécanique, en l'absence de micro fissures préalablement initiées dans le matériau. Il est donc important de différencier un défaut de structure d'une amorce par CSC. En fait, un défaut qui ne se propage pas ne pourra être qualifié d'amorce, et il convient de procéder à une vérification par des techniques sophistiquées permettant des détections de plus en plus fines. Dans cet esprit, les caractérisations de la fissuration induisent des analyses poussées du faciès de rupture d'éprouvettes testées afin de différencier les étapes d'amorçage et de propagation.

L'importance de l'étape d'amorçage ou de propagation dépend de la pièce de structure considérée et des conditions auxquelles elle est soumise. Pour la visserie en 316L constituant les éléments de liaison des renforts des internes de cuve, l'amorçage est prépondérante par rapport à la propagation dans la mesure où dès qu'elle survient, plus aucune action ne peut être initiée avant la rupture de l'élément Vis (les inspections de contrôle ont lieu tous les 10 ans). La propagation de la fissure, et donc sa longueur, est problématique dans le cadre des soudures de plaques, sensibilisées par le recuit local du matériau. Dans ce cas, la vitesse de fissuration contrôle l'intégrité de la structure.

Les paramètres influents sur la propagation des fissures sont donc présentés dans la suite.

➤ Influence du milieu REP sur la propagation des fissures

Les travaux d'Arioka (Arioka 2002) ont démontré la sensibilité à la CSC en milieu simulé REP des aciers austénitiques écrouis. Des essais CERT à taux de déformation constant (Constant Extension Rate Test) réalisés sur éprouvettes coudées en V et écrouies à 20% en acier 316L non sensibilisé, en milieu contenant 500ppm d'acide borique, 2ppm de lithium et 30 cc/kg d'hydrogène à 330°C, à une vitesse de déformation de 1.10^{-7} /s ont conduit à la fissuration des éprouvettes. Le faciès de rupture est mixte (transgranulaire au départ en fond d'éprouvette dans l'intrados du coude, puis intergranulaire et ductile) et laisse présager du rôle du taux de déformation et de l'état des contraintes (**Figure I-13**). La susceptibilité à l'IGSCC est évaluée par la vitesse moyenne de fissuration, estimée comme suit :

$$\text{Vitesse moyenne de fissuration (mm/s)} = \text{Profondeur de la fissure principale} / \text{durée de l'essai}$$

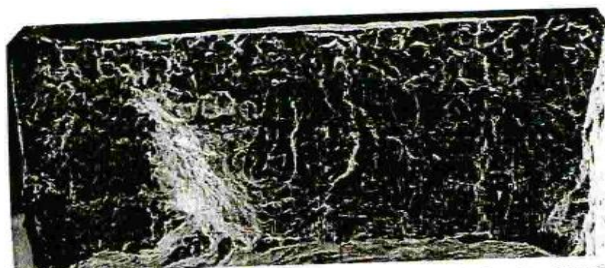


Figure I-13 : Micrographie du faciès de rupture d'un échantillon de 316L hyperefforté testé à 320°C dans une solution contenant 500ppm B, 2ppm Li et 30cc/kg d'hydrogène dissouts (Arioka 2002).

Les paramètres importants pouvant conditionner la vitesse de propagation des fissures sont les suivants :

a) Effet de la température du milieu d'essai

L'effet de la température est relativement bien documenté. Généralement, la température a un effet accélérant sur la vitesse de fissuration par CSC (**Figure I-14**). Arioka et al (Arioka 2002) ont réalisé des essais de traction lente sur un acier 316L hyperefforté en milieu nominal REP dans la gamme de température 310 – 360°C. Ils démontrent que la vitesse moyenne de fissuration croît exponentiellement avec la température. Il faut cependant garder à l'esprit d'éventuelles modifications du Ph avec l'augmentation de la température : Couvant (Couvant 2003) indique que pour un milieu contenant 1000ppm de bore, 2,2ppm de lithium et 15 cc/kg d'eau, le pH varie de 7,3 à 8 lorsque la température passe de 320 à 360°C. Les énergies d'activation reportées par Arioka (Arioka 2002) (21 Kcal/mol) et Andresen (Andresen, Angeliu et al. 2001) (15 Kcal/mol) sur respectivement des éprouvettes en V en 316L et des éprouvettes CT pré-fissurées en 316L sont relativement proches. Les essais de traction lente (Herms, Raquet et al. 2005) menés au CEA dans une gamme de température de 200 à 360 °C sur des éprouvettes en 304L grenillées prévoient une énergie d'activation plus basse de l'ordre de 6Kcal/mol mais du même ordre de grandeur que les valeurs reportées dans la littérature. Pour comparaison, les valeurs des énergies d'activation des alliages 600 sont estimées à 200Kcal/mol (Herms, Raquet et al. 2005). Les résultats obtenus sur les aciers 304 et 316L par la CEA, et différents auteurs confirmant la tendance générale de l'accélération de la propagation des fissures en augmentant la température d'essai. Cependant, les larges gammes de conditions pour ces différents essais (natures d'éprouvettes, sollicitations, écrouissage initial) et la variation du Ph avec la température évoquée ci-dessus incite à plus de prudence quant à la comparaison précise des données.

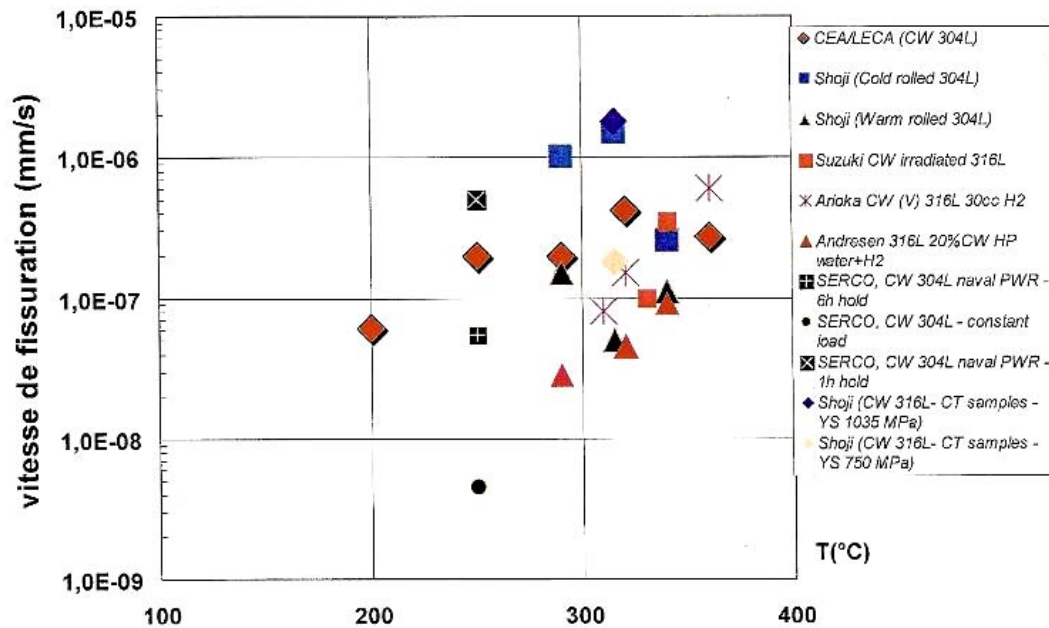


Figure I-14 : Evolution de la vitesse de fissuration en fonction de la température (Herms, Raquet et al. 2005).

b) Effets de l'hydrogène dissout et de la teneur en acide borique

L'influence de l'hydrogène sur la sensibilité à la CSC des aciers austénitiques inoxydables est très controversée dans la mesure où il est complexe d'identifier l'impact de l'hydrogène dissout, sachant qu'il faut tenir compte de l'hydrogène cathodique issu de la réduction du film passif qu'une certaine quantité d'hydrogène est absorbée par les réactions électrochimiques entre le métal de base et la solution.

Cependant, le point sur lequel les études convergent, est que les aciers inoxydables sont sensibles à la fissuration par CSC pour de larges gammes d'hydrogène dissous, de 1 à 100 cc/kg d'eau (Herms, Raquet et al. 2005).

Arioka et al (Arioka 2002) montrent que la température modifie l'influence de la teneur en hydrogène dissout sur la vitesse de fissuration. En effet, dans une solution dont la température est 310, 320 ou 330°C et contenant 500ppm d'acide borique, les concentrations d'hydrogène dissout augmentant de 15 à 45 cc/Kg accélèrent la fissuration, tandis que dans les solutions à 340°C, 360°C la concentration en hydrogène n'influe quasiment pas sur la vitesse moyenne de fissuration (voir **Figure I-15**). L'auteur indique donc que dans les hautes gammes de température, la sensibilité de l'acier austénitique n'est pas modifiée par la concentration d'hydrogène dissout.

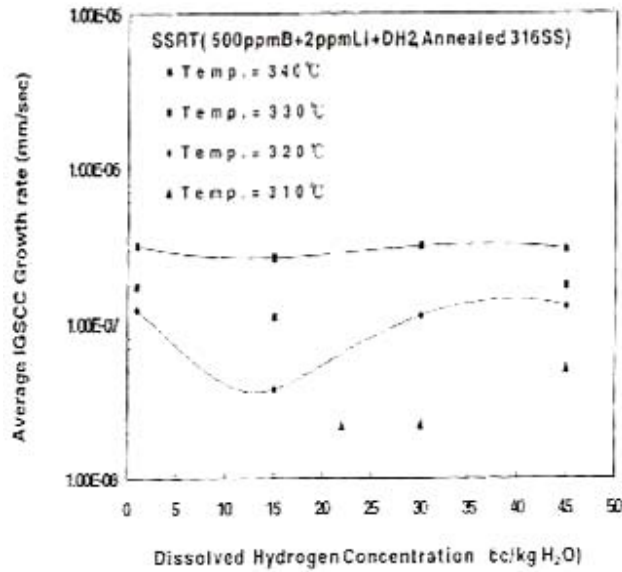


Figure I-15: Effet de l'hydrogène dissout sur la sensibilité à l'IGSCC en milieu primaire REP (Herms, Raquet et al. 2005).

La **Figure I-16** représente la sensibilité à la fissuration dans les gammes nominales d'hydrogène dissout en fonction de la teneur en hydrogène dissout et situe les travaux d'Arioka par rapport aux travaux de Herms réalisés au CEA. Ce dernier a évalué l'effet de la teneur en hydrogène dissout sur la sensibilité à la fissuration par CSC de l'acier par des essais de traction lente à 320°C sur un acier 304L, pré écroui par grenailage. Dans les gammes d'hydrogène dissous nominales (de 15 à 45 cc/kg), la tendance entre le 316L écroui par emboutissage (Arioka (Arioka 2002)) et le 304L écroui par grenailage (Herms (Herms, Raquet et al. 2005)) est la même, soit de faibles vitesses de fissuration aux faibles teneurs et un palier apparent de vitesse de fissuration de 30 à 40cc/kg d'eau. Pour les faibles taux d'hydrogène dissout, hors de la gamme les résultats ne sont pas en accord entre les deux auteurs, mais le contrôle de si faibles teneurs en hydrogène (1cc/kg d'eau) par l'intermédiaire d'une sonde Ag/Pd est complexe et l'écart observé peut ne pas être significatif si la teneur n'est pas précise.

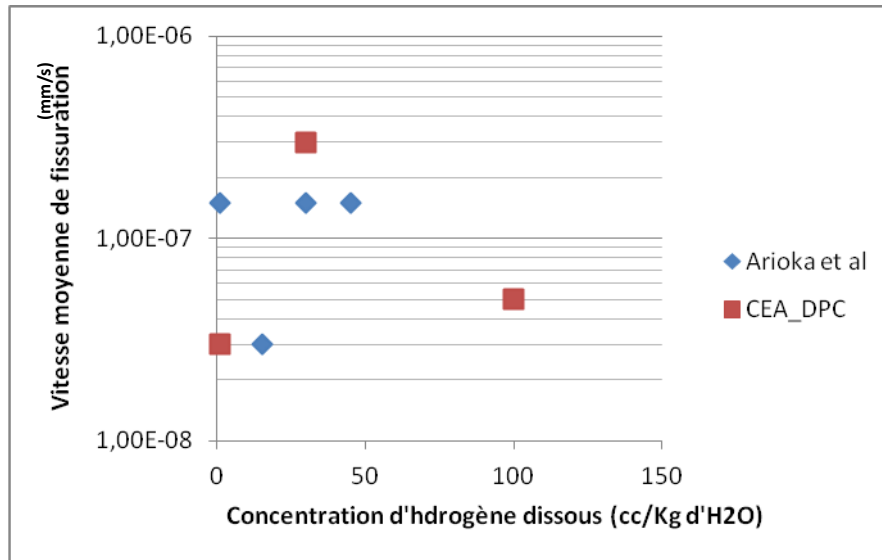


Figure I-16 : Influence de la teneur en hydrogène dissous sur la vitesse moyenne de fissuration.

L'augmentation de la teneur en acide borique ralentit la fissuration (**Figure I-17**). En effet, à 320°C pour une teneur en acide borique de 500ppm et 30cc d'hydrogène dissout, la vitesse de fissuration est de $1 \cdot 10^{-7}$ mm/s tandis que dans la même solution, mais avec une teneur en acide borique de 2300ppm, la vitesse de fissuration est de $2 \cdot 10^{-8}$ mm/s (Arioka 2002). Plus la teneur en acide borique est élevée et plus le pH est bas, (pour 2,2ppm de Lithium à 300°C, le pH évolue de 7,2 à 6,9 lorsque la teneur en bore passe de 650 à 1150 ppm (Couvant 2003)) La teneur en acide borique influe également sur le mode de fissuration, généralement plus la teneur est faible (le pH est élevé), plus la propagation de la fissuration est intergranulaire (Arioka 2002).

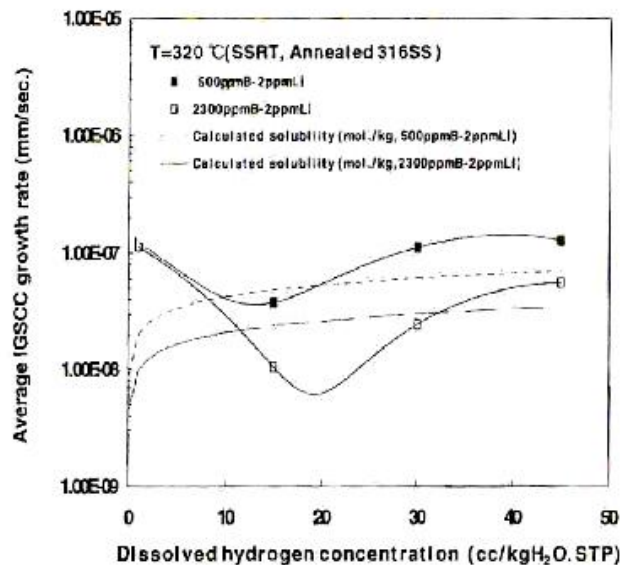


Figure I-17 : Effet de la teneur en acide borique sur la vitesse moyenne de fissuration (Arioka 2002)

➤ Influence de l'écrouissage sur la vitesse de propagation

Les paramètres matériau les plus importants, en ce qui concerne la sensibilité au phénomène de fissuration sont l'écrouissage et la sensibilisation par traitement thermique de l'acier.

L'écrouissage des aciers austénitiques inoxydables se manifeste par des transformations microstructurales, la présence de la phase martensitique à basse température et forte vitesse de déformation, mais également par l'accroissement de la dureté et de la limite d'élasticité. Lorsque le degré d'écrouissage croît, la limite d'élasticité croît également, et ainsi que la vitesse de propagation des fissures en milieu primaire REP (Pathania Décembre 2002).

Concernant le milieu REP, les effets de l'écrouissage ont été très largement étudiés et recensés dans la littérature (Desjardins and Oltra 1990; Andresen, Angeliu et al. 2001; Furutani, Nakajima et al. 2001; Couvant 2003; Herms, Raquet et al. 2005). Ce paramètre est important dans la fissuration par corrosion sous contrainte en milieu REP, dans la mesure où le pré écrouissage en milieu primaire REP est plus néfaste qu'en milieu REB, certains auteurs précisant que l'écrouissage est une condition nécessaire à la fissuration intergranulaire d'un acier austénitique de type 304L non irradié en milieu primaire REP (Castaño, Redondo Garcia et al. 2003; Couvant 2003). Cependant, Herms et al (Herms, Raquet et al. 2005) reportent que les nuances d'acier inoxydable non écrouies ou hypere trempées peuvent être sensibilisées à la fissuration par CSC en présence d'un chargement dynamique (traction lente, fatigue oligocyclique), de conditions extrêmes de triaxialité (striction ou défaut dans le matériau) et une localisation macroscopique de la déformation (entailles périphériques, emboutissage en V). L'écrouissage constitue donc un facteur fortement sensibilisant mais pas déterminant pour la fissuration par CSC des aciers austénitiques inoxydables.

Les types d'écrouissage les plus néfastes sont ceux impliquant un trajet de déformation alternatif traction/compression: le grenaillage, emboutissage, fatigue oligocyclique (Herms, Raquet et al. 2005) (Castaño, Redondo Garcia et al. 2003) (Arioka 2002) (Furutani, Nakajima et al. 2001) ou impliquant un trajet de déformation complexe : le grenaillage ou le cisaillement (Couvant 2003). L'auteur précise également que le mode de pré écrouissage joue sur la nature inter ou transgranulaire de la rupture.

Les modes de fissuration observés sont de type transgranulaire, mixte ou intergranulaire. Il subsiste un désaccord quant à la nature de ces faciès : en effet Couvant (Couvant 2003) observe le mode transgranulaire généralement lorsque le matériau n'est pas écroui ou écroui en déformation monotone et un mode mixte ou intergranulaire lorsque le matériau est déformé sous trajets complexes (Couvant 2003) tandis qu'Herms (Herms, Raquet et al. 2005) met en évidence un faciès transgranulaire dans le cas des aciers pré écrouis et un mode de fissuration intergranulaire pour les matériaux non initialement écrouis (Herms, Raquet et al. 2005). Les conditions d'essais relativement diverses conduisant à chacun de ces modes de fissuration rendent délicates les comparaisons.

La martensite d'écrouissage peut être induite par l'écrouissage, mais Couvant indique qu'elle n'est pas nécessaire à l'amorçage ou la propagation de fissures de CSC en milieu REP (Couvant 2003).

Nous retiendrons qu'un écrouissage impliquant des trajets de déformation sévères favorise la propagation de fissures de CSC en milieu REP.

En conclusion, l'environnement de test (simulé REP), le mode de pré écrouissage et la nature de la sollicitation mécanique sont les principaux paramètres impactant la propagation des fissures de CSC.

La température accélère la propagation des fissures, impactant l'énergie d'activation du mécanisme de propagation. L'hydrogène dissout ainsi que la teneur en Bore peuvent également influencer sur la fissuration.

En plus des paramètres d'environnement, un pré écrouissage dont le trajet de déformation est complexe a un effet fortement sensibilisant à la fissuration. Enfin, une sollicitation dynamique est plus nocive qu'une sollicitation statique en termes de fissuration.

I.4. CSC de l'acier à durcissement structural A286 en milieux REB et REP.

Dans les réacteurs à eau légère des centrales nucléaires américaines, l'acier A286 est utilisé dans la boulonnerie et les assemblages filetés des internes de cuve. Au début des années 1980, des fissures ont été détectées lors d'inspections annuelles de maintenance dans les réacteurs en service aux Etats-Unis (Bengtsson and Korhonen 1983). Les examens de laboratoire des vis fissurées ont permis d'identifier un mécanisme de fissuration par corrosion sous contrainte.

Les fissures sont localisées sur les congés de raccordement entre la tête et le fût, zone présentant une forte concentration de contraintes et affectée thermiquement par la fabrication de la vis (*Figure I-18*).

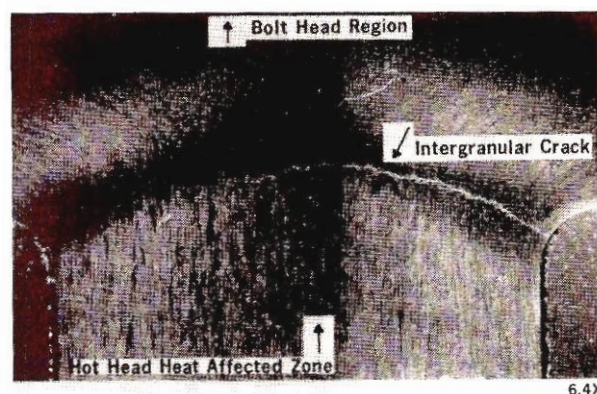


Figure I-18 : Fissure intergranulaire au niveau du congé de raccordement entre la tête et le fût d'une vis exposée à un milieu REP (Piascik, Monter et al. 1985).

Les études concernant l'amorçage intrinsèquement, sont peu nombreuses. Cependant, les faciès de rupture majoritairement intergranulaire observés par Piascik (Piascik, Monter et al. 1985) et Bengtsson (Bengtsson and Korhonen 1983) suggèrent un temps d'amorçage très court, suivi d'une propagation intergranulaire. Les études sur cette nuance sont essentiellement centrées sur les vis des internes ayant fissuré au niveau des congés et permettent ainsi de mettre en avant comme paramètres prépondérants la contrainte appliquée (la charge en service pour les vis) et l'écrouissage que subissent les composants lors de l'élaboration.

I.4.1. Effet de la contrainte appliquée

Des études menées au début des années 90 ont mis en avant la sensibilité à la CSC en milieu REP ou REB de l'acier A286 lorsque la contrainte appliquée lors de l'essai à l'éprouvette est de l'ordre de la limite d'élasticité comme le montre la littérature ((Bengtsson and Korhonen 1983), (Hayner, Piascik et al. 1989), (Hall 1983)). En effet, une campagne d'essais menée dans un réacteur expérimental pour 62 échantillons à charge constante, équivalente au minimum à la valeur de la limite d'élasticité, dans une eau à 285°C contenant une quantité entre 0,1 et 0,3ppm d'oxygène a été menée par ASEA-ATOM en 1980 . La première inspection a révélé que les dix éprouvettes ayant rompu dans l'année étaient les plus contraintes. Le faciès de rupture au niveau du fût est majoritairement inter granulaire (**Figure I-19**). Les conclusions identiques ont été rapportées par les travaux de Piascik sur l'A286 exposé dans une eau à 288°C fortement oxygénée. L'auteur indique que les éprouvettes sollicitées à une contrainte supérieure à la limite élastique ont été sensibles à la CSC.

Cela démontre une corrélation entre la sensibilité à la CSC et la contrainte appliquée. En comparaison, les aciers austénitiques ne sont pas sensibles à la fissuration par CSC sous chargement statique.

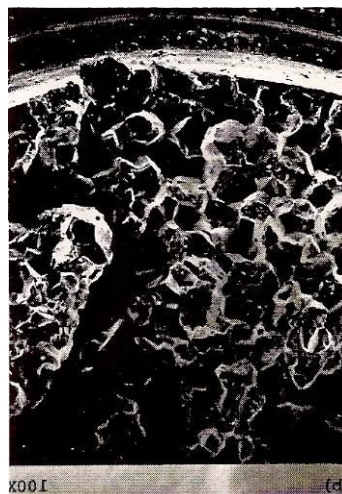


Figure I-19 : Micrographie du faciès de rupture à près de 50% intergranulaire d'une vis exposée en milieu REB, sollicitée à charge constante. L'acier A286 a subi un vieillissement de 720°C pendant 16h, les fissures sont apparues la première année de test. (Bengtsson and Korhonen 1983)

I.4.2. Effet de l'écrouissage

Hayner et Al (Hayner, Piascik et al. 1989) ont mené des examens microscopiques sur des fissures relevées dans des composantes filetées en A286 exposées en milieu primaire REP. Ils révèlent que les composantes avec les matériaux préalablement écrouis, puis forgés à chaud sont plus sensibles à l'IGSCC. La sensibilité résulte alors de l'étape de fabrication des vis. Ainsi, le taux d'écrouissage, le degré de recuit et le forgeage peuvent influencer la sensibilité à la CSC de l'acier. Cela est confirmé par des tests de laboratoire en milieu simulé REP (1000ppm d'acide borique, 1,4ppm d'ions Li^+ , un pH de 6,4 à une température de 300°C) avec une forte concentration d'ions chlorures (10 à 25ppm) destinée à accélérer les phénomènes (Pathania). L'auteur met en place une échelle de susceptibilité à la CSC en précisant que les échantillons les plus écrouis et traités thermiquement sont les plus sensibles. (Hayner, Smith et al. 1989)

Il existe donc une forte corrélation entre l'écrouissage initial du matériau, suivi éventuellement d'un traitement thermomécanique ou thermique et sa capacité à se fissurer par corrosion sous contrainte. Les travaux de thèse de Marylène Savoie indiquent également que le pré écrouissage par fatigue oligocyclique de la nuance conduit à une sensibilisation à l'IGSCC. La corrélation entre le degré d'écrouissage et la sensibilité à la fissuration a par ailleurs été observée sur les aciers austénitiques inoxydables.

I.4.3. Effet de la précipitation inter granulaire (par TTH)

Les traitements thermiques de durcissement par vieillissement appliqués aux nuances à durcissement structural (A-286, alliage 718, X750) conduisent à la formation d'une part d'une phase durcissante γ' ou/et γ'' , mais également de précipités intermétalliques, de part la haute densité de dislocations aux joints de grains qui sont des sites favorables à la précipitation. Pour l'alliage A 286, il s'agit généralement des carbures de titane, des phases η ou σ , et sont souvent localisés aux joints de grains, parfois dans les grains. (Piascik, Monter et al. 1985)

Cependant, si la phase σ est néfaste à la résistance à la CSC, les effets des autres types de précipités sur la corrosion sous contrainte sont méconnus. Savoie (Savoie 2007) a cependant étudié l'effet de la précipitation intergranulaire de la phase η sur la corrosion sous contrainte de la nuance A286 en milieu REP à 320 et 360°C. Les résultats de ses travaux démontrent que la présence de phase intergranulaire η n'est pas nécessaire à la formation de fissures de CSC dans l'A-286 et qu'elle ne constitue pas un facteur aggravant pour la CSC. La phase η n'a donc pas d'influence sur la CSC de l'A-286 en milieu primaire des REP à 320 et 360°C (Savoie 2007).

Piascik et al (Piascik, Monter et al. 1985) ont souligné une distribution non uniforme des précipités TiC dans des échantillons fissurés, précisant la présence de précipités très rapprochés le long des joints de grain à l'avant du front de fissure (*Figure I-20*). Néanmoins, la présence des précipités de type TiC ne peut être la cause des différences de sensibilités à la CSC.

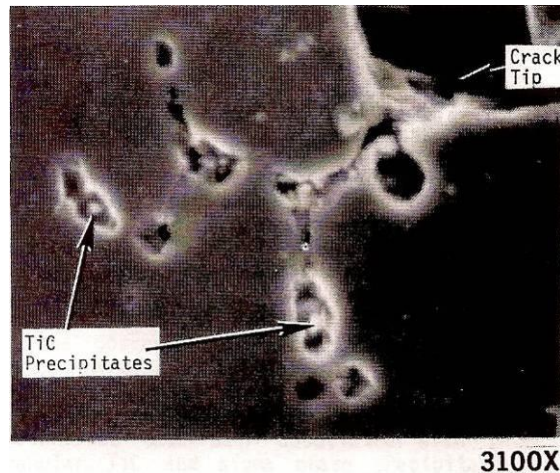


Figure I-20 : Image haute résolution de précipités aux joints de grain, positionnés en avant de la fissure intergranulaire (Piascik, Monter et al. 1985)

Les aciers à durcissement structural sont donc sensibles à la CSC en milieu REP et REB, lorsque la contrainte appliquée est importante (de l'ordre de la limite d'élasticité) et que l'acier est sensibilisé.

I.5. IASCC des aciers inoxydables austénitiques

I.5.1. Généralités :

La corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation (IASCC - Irradiation Assisted Stress Cracking Corrosion) est un mode d'endommagement caractérisé par une succession de fissurations intergranulaires fragiles d'un matériau ductile soumis à une irradiation de particules énergétiques. Le terme IASCC est donc généralement appliqué à une fissuration sous effet du milieu, accélérée par l'irradiation à travers ses effets sur la chimie de l'eau, sur la microchimie du matériau, et sur la microstructure ou les propriétés mécaniques. Plusieurs dégradations ont été observées sur différentes tranches des réacteurs nucléaires français, dans les internes de cœur, et ce depuis les années 90. Depuis lors, un intérêt certain a été accordé aux études relatives à l'IASCC et il a été établi que les aciers inoxydables austénitiques des internes de cuve et les aciers à durcissement structural sont sensibles à l'IASCC dans un milieu primaire REP.

Les pièces de structure les plus affectés dans les REP sont généralement les vis (au niveau des congés de raccordement entre la tête et le fut de la vis), et en REB, les vis et les tronçons de circuits auxiliaires au niveau de la cloison de l'enveloppe de cœur.

Dans cette partie, nous décrivons d'abord les effets de l'irradiation neutronique sur les matériaux, en particulier les effets sur la microstructure tels la ségrégation d'éléments chimiques et le durcissement induits par l'irradiation avant de nous intéresser aux modifications de propriétés mécaniques qui en découlent. Nous aborderons également la représentativité de l'irradiation neutronique par des particules moins énergétiques que les neutrons (les protons en particulier). Les phénomènes interagissant sur les mécanismes de CSC sont introduits, nous nous intéressons en particulier aux mécanismes de localisation de la déformation et à certains modes de déformations

susceptibles d'impacter la CSC tels que le maclage. Les mécanismes de CSC assistés par l'irradiation des aciers austénitiques inoxydables seront ensuite présentés.

I.5.2. Effet de l'irradiation neutronique

i. Microstructure induite par l'irradiation

Lorsque le matériau est irradié par des particules énergétiques, des défauts ponctuels sont créés dans la matrice par les déplacements d'atomes: des amas lacunaires ou des interstitiels mobiles aux températures usuelles d'irradiation (entre 300 et 400°C). Selon la température d'irradiation, de nombreux mécanismes sont possibles: recombinaisons, agglomérations, annihilations, ils conduisent aux évolutions microstructurales suivantes : apparition des « black dots » ou « black spots », formation de boucles de dislocations dites boucles de Franck ou fautées car contenant une faute d'empilement, restauration de la microstructure initiale par disparition des dislocations d'écrouissage, précipitation de phases, formation des bulles de gaz (He) ou des cavités (Pokor 2003)(*Figure I-21*).

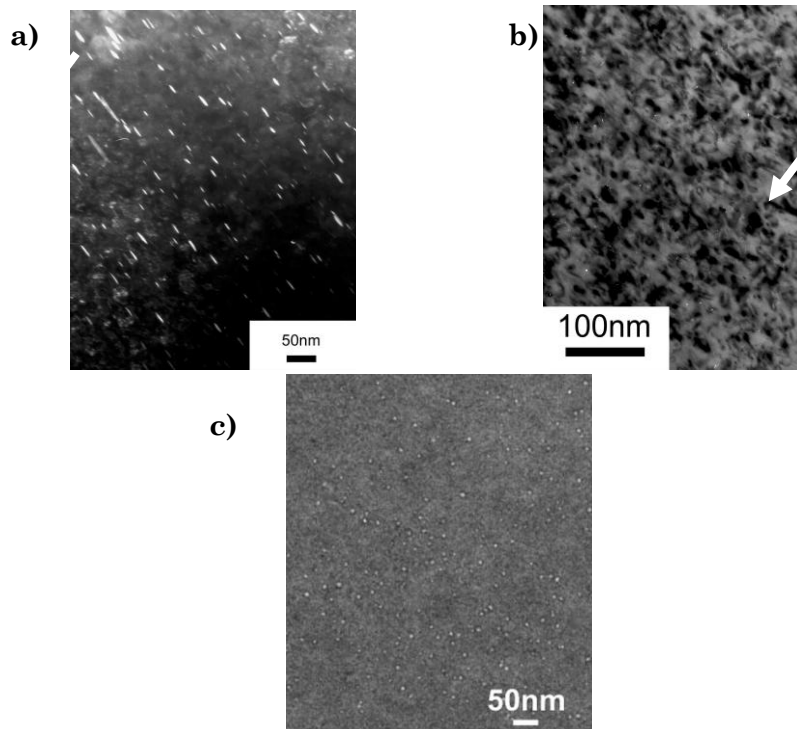


Figure I-21: Micrographies de la microstructure d'un acier 304H irradié à 8 dpa, 375°C selon l'axe de zone [011] a) Fautes d'empilement des boucles de dislocation fautées b) black spots c) Cavités sur un 304H - 10 dpa - 375°C (Pokor 2003)

Les paramètres microstructuraux tels que la taille et la densité des boucles de Franck évoluent avec l'irradiation pour les faibles doses. En effet, ces paramètres augmentent avec la dose et saturent à partir de doses comprises entre 2 et 5 dpa, lorsque les flux de lacunes et d'interstitiels s'équilibrent (*Figure I-22*) (Bruemmer, Simonen et al. 1999). Ces valeurs de dose à saturation dépendent du flux et de la température d'irradiation.

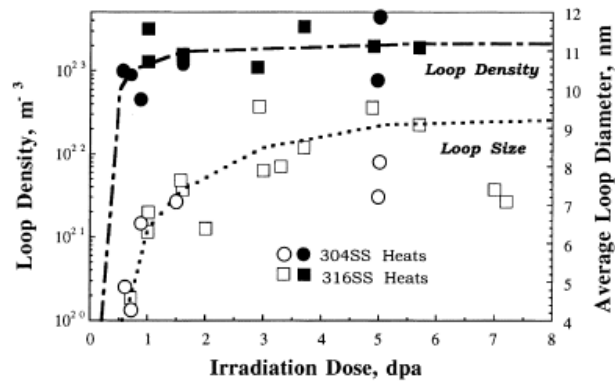


Figure I-22: Evolution de la densité et de la taille des boucles de dislocation en fonction de la dose lors de l'irradiation à 280°C dans un réacteur à eau légère. (Bruemmer, Simonen et al. 1999)

La multiplication des boucles de Frank contribue au ralentissement des dislocations mobiles, la contrainte nécessaire pour déformer le matériau augmente, d'où le phénomène d'écrouissage qui traduit le durcissement induit par l'irradiation. Les propriétés mécaniques du matériau s'en trouvent donc modifiées (voir dans la suite le § effets de l'irradiation sur les propriétés mécaniques).

ii. Ségrégation induite par l'irradiation

Les raisons physiques de l'endommagement par irradiation proviennent du comportement collectif des groupements de défauts créés pendant l'irradiation. Ces défauts atteignent des concentrations généralement supérieures à celles de l'équilibre thermodynamique, permettant ainsi une grande diffusion des éléments de soluté dans les sites vacants et plus favorables énergétiquement, les puits d'énergie. Ce phénomène, connu sous le nom de ségrégation induite par l'irradiation (RIS - Radiation Induced Segregation) se produira principalement aux joints de grains, mais aussi dans les boucles de Frank, les bulles d'hélium et les cavités. Deux mécanismes sont avancés, quant à l'appauvrissement ou l'enrichissement des joints de grain en éléments de solution :

- le mécanisme lacunaire ou « effet Kirkendall inverse » (**Figure I-23**)

La RIS est associée à la diffusion d'éléments lacunaires qui migrent vers les joints de grain et y disparaissent. Si le coefficient de diffusion lacunaire de l'élément est supérieur au coefficient de diffusion moyen de l'alliage, les joints de grains sont appauvris en cet élément. A l'inverse, les éléments ayant un coefficient de diffusion lacunaire plus faible que celui de l'alliage vont enrichir les joints de grains. Dans le cas des aciers inoxydables, ce mécanisme serait à l'origine de l'appauvrissement des joints de grains en chrome et molybdène qui diffusent plus vite dans la matrice que le nickel qui s'enrichit donc au joint de grain. Quant à la ségrégation du fer, les joints de grains peuvent être soit enrichis, soit appauvris en fer selon la composition du matériau.

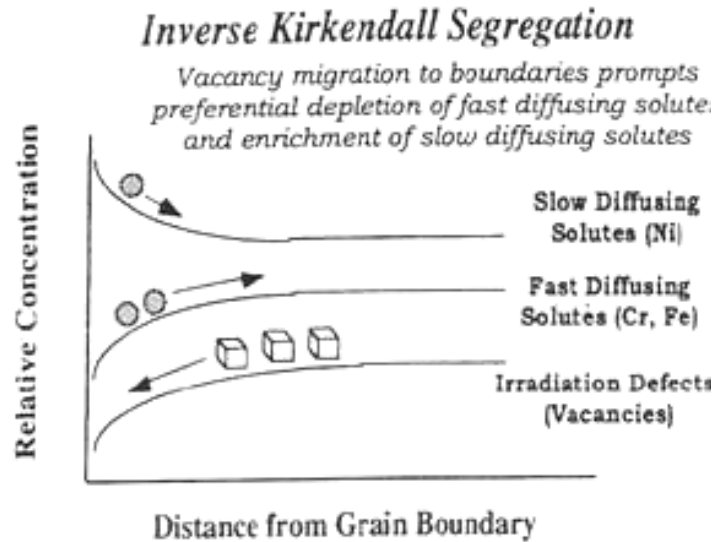


Figure I-23: Représentation schématique du mécanisme lacunaire ou de l'effet Kirkendall - inverse (Bruemmer, Simonen et al. 1999)

- le mécanisme d'association d'interstitiels (**Figure I-24**)

Par ailleurs, d'autres éléments de petite taille s'associent préférentiellement aux interstitiels et ségrégent aux joints de grains, aux puits plus généralement. On parlera alors de mécanisme interstitiel.

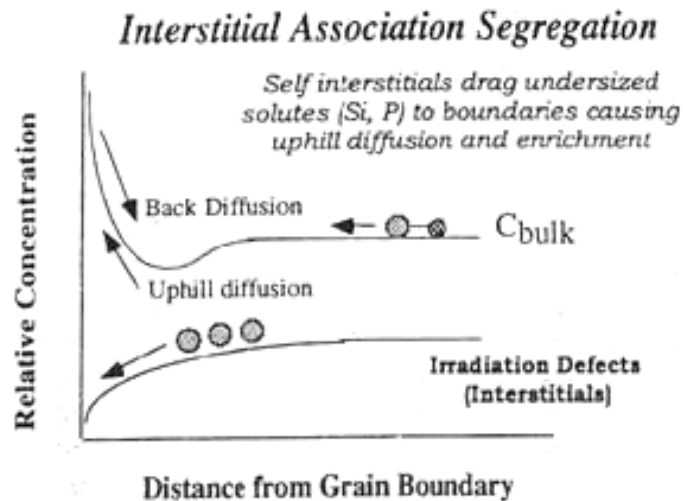


Figure I-24: Représentation schématique du mécanisme d'association d'interstitiels.

Dans le cas des aciers inoxydables, le mécanisme de diffusion par association d'interstitiels conduit à l'enrichissement des joints de grain en silicium, phosphore.

iii. Effet de l'irradiation neutronique sur les propriétés mécaniques.

L'irradiation induit une augmentation de la limite d'élasticité corrélée à une perte de ductilité. L'augmentation de la dose d'irradiation conduit à une augmentation rapide de la limite d'élasticité qui atteint une valeur de saturation (**Figure I-25**). Bruemmer et al

(Bruemmer, Simonen et al. 1999) ont compilé un certain nombre de données relatives à l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la fluence. Ces données montrent que la contrainte augmente rapidement jusqu'à 900 MPa correspondant à une fluence de 3×10^{21} n/ cm² soit 4 dpa (Bruemmer, Cole et al. August 1993). Cette augmentation de la contrainte, puis sa saturation correspond à la multiplication puis saturation des boucles de dislocations fautées lorsque la dose d'irradiation croît (**Figure I-22**), ce qui confirme que l'écrouissage observé est bien corrélé à la multiplication des défauts induits par l'irradiation. La variation de la limite d'élasticité induite par l'irradiation peut être évaluée en estimant la variation de la dureté de l'acier avant et après irradiation par la relation suivante (Was, Busby et al. 2002) :

$$\Delta\sigma_y = 3,55\Delta H_v$$

Où :

$\Delta\sigma_y$ = incrément de la limite d'élasticité (MPa)

ΔH_v = incrément de dureté (kg/mm²)

Les propriétés en termes d'allongement saturent également à partir d'une dose de l'ordre de 4dpa pour un 304 irradié à 330°C puis soumis à un essai de traction à 20°C et 330°C (**Figure I-25**). Ces résultats, issus des travaux de Pokor (Pokor 2003), indiquent les mêmes conclusions pour l'acier 316L.

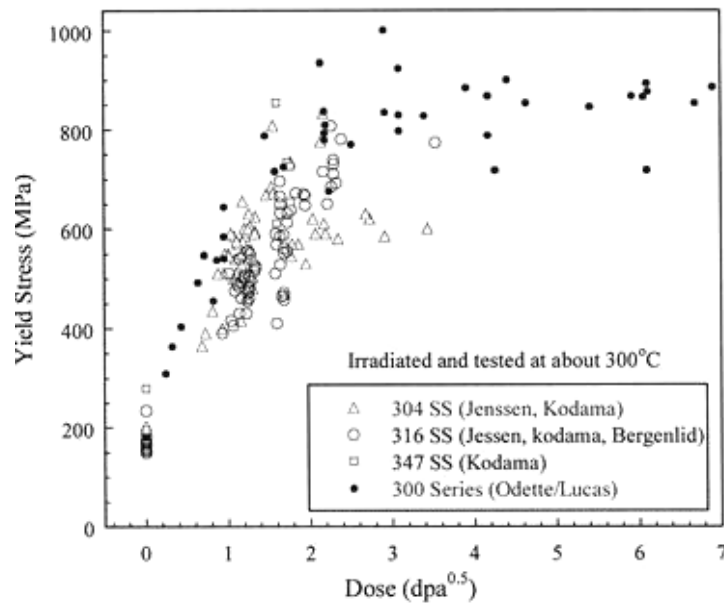


Figure I-25 : Evolution de l' allongement uniforme du 304L Hyp et du 316 E irradiés à 330°C et testés à 20°C et 330°C (Bruemmer, Simonen et al. 1999).

Bailat et al (Bailat, Gröschel et al. 2000) ont constaté une augmentation de la limite d'élasticité de près de 80% après 0,15 dpa pour un acier 304. Parallèlement, la ductilité chute de 40% pour le 304 et 30% pour le 316.

Pokor et al observent, pour un 316L irradié aux neutrons à 340°C qu' à partir d'une dose de 1,5 dpa, il se forme un décrochement sur les courbes de traction traduisant un comportement à l'écrouissage modifié (**Figure I-27**). L'écrouissage est amoindri par un

adoucissement local au niveau de la microstructure. Cet adoucissement correspond au début de la localisation de la déformation plastique dans les aciers, il semblerait que le décrochement de la courbe de traction en soit la conséquence. Il s'agit donc de la représentation d'instabilités plastiques marquant l'effet d'interactions des interstitiels et des défauts de type dislocation vis ou la présence des bandes de Lüders.

Enfin, Bruemmer et al (Bruemmer, Simonen et al. 1999) observent une réduction de la ténacité du matériau avec l'augmentation de la dose.

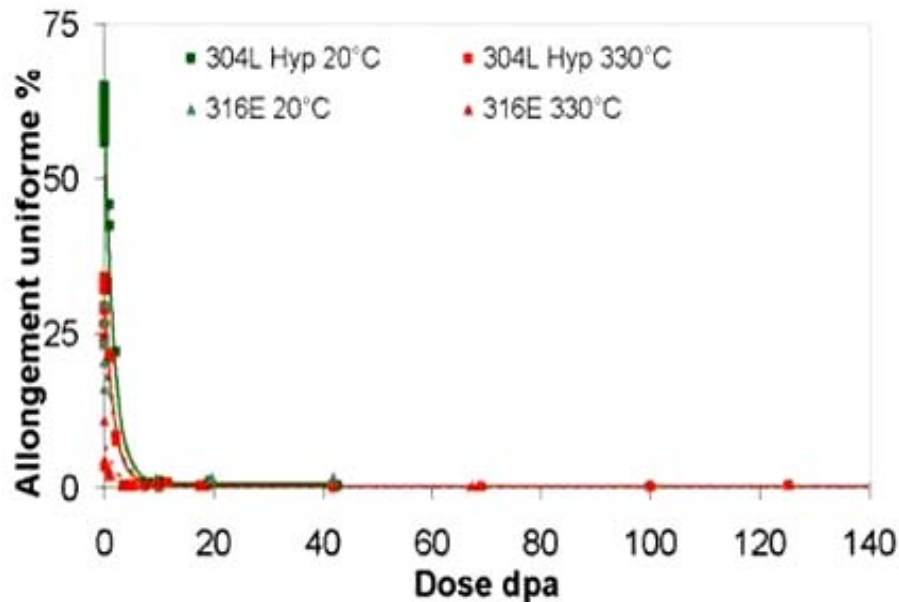


Figure I-26: Contrainte d'écoulement pour des aciers inoxydables en fonction de la fluence neutronique. (Bruemmer, Simonen et al. 1999).

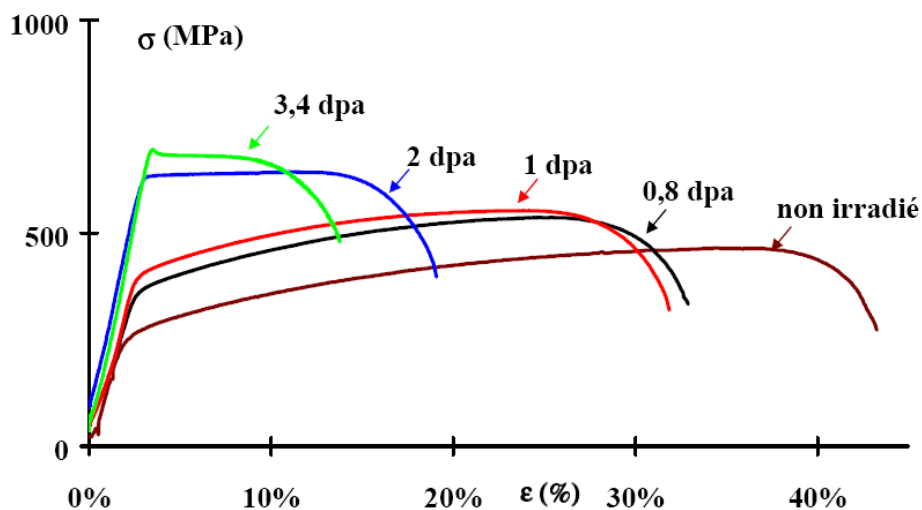


Figure I-27: Courbes de traction d'un acier inoxydable 316L irradié aux neutrons de 0 à 3,4 dpa (Pokor 2003).

➤ Représentativité des irradiations aux particules (protons, hélium)

Afin de mieux comprendre les mécanismes de durcissement en recréant une microstructure similaire à celle des neutrons et en utilisant les techniques de caractérisation sur des matériaux non activés, les irradiations aux ions et protons sont utilisées.

- Irradiation aux protons

Les programmes consacrés à l'étude des mécanismes de l'IASCC, essentiels pour la compréhension des effets de l'irradiation sont très onéreux, du fait de la mise en place des irradiations neutroniques qui sont longues, coûteuses en temps et logistiquement complexes. A l'inverse, les irradiations aux protons se réalisent sur de plus courtes durées, avec des coûts d'équipement relativement moins chers et avec une radioactivité négligeable en comparaison avec les neutrons. Cela étant dit, l'intérêt de l'émulation des effets de l'irradiation neutronique par des protons a été en grandissant et des études ont été menées, en particulier par Was et al. (Was, Busby et al. 2002). Ils ont montré que le durcissement ainsi que les modifications microstructurales induites par les irradiations aux protons à 360°C sont concordantes avec les irradiations aux neutrons à 275°C, aussi bien que le comportement en Corrosion Sous Contrainte. Les mêmes propriétés ont été identifiées dans les deux microstructures d'irradiation (protons et neutrons) : boucles de Frank fautes (les boucles et leur densité sont légèrement plus petites dans le cas de l'irradiation protons **Figure I-28**) et pas de cavités jusqu'à une irradiation de 5 dpa, les deux expériences montrent le même type de ségrégation induite par l'irradiation soit un appauvrissement des joints de grain en chrome et molybdène, un enrichissement en nickel et silicium, les seuils de doses correspondant à la saturation du durcissement sont également concordants.

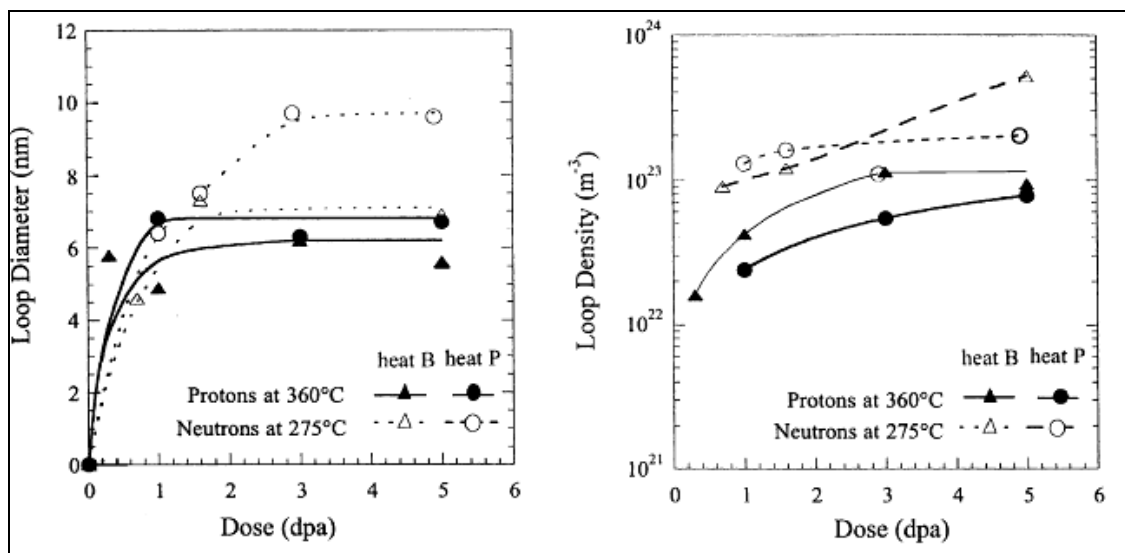


Figure I-28 : Représentativité des protons par rapport aux neutrons. Evolution des tailles et boucles de dislocations dans un acier 304L irradiés aux protons et aux neutrons (Was, Busby et al. 2002).

Un point important est que les comportements en IASCC des deux matériaux irradiés aux protons et neutrons dans les conditions REP et REB sont similaires en termes de pourcentage de rupture intergranulaire. Ces mêmes conclusions ont par ailleurs été reportées par Sencer et Al (Sencer, Bond et al. 2001).

- Irradiation aux ions He⁺

L'irradiation aux ions He⁺ produit une microstructure composée de "black dots" (lacunes, précipités interstitiels) et des boucles de dislocations, mais également de bulles d'hélium (**Figure I-29**) (Byun, Lee et al. 2003). Le nombre et la densité des boucles fautées augmentent avec la dose et saturent à environ 4 dpa, de même que les bulles d'hélium qui saturent à plus haute dose. Les bulles d'hélium sont susceptibles d'être cisillées, mais ne sont pas balayées par les dislocations de glissement et constituent donc des obstacles à l'écrouissage lors de la déformation plastique.

L'effet de l'adoucissement issu du balayage des défauts sera donc plus prononcé pour un 316 irradié aux neutrons qu'un autre irradié à l'hélium, sachant que les bulles d'hélium sont plus présentes dans la structure irradiées aux ions He⁺ qu'aux neutrons.

Des canaux de dislocations grossiers ont été observés dans le 316 irradiés aux neutrons tandis que des lamelles de macles et des rubans de fautes d'empilement ont été observés dans 316 LN irradié aux ions He⁺ (Byun, Lee et al. 2003). Cette tendance est accrue à hautes doses avec une multiplication des bulles d'hélium.

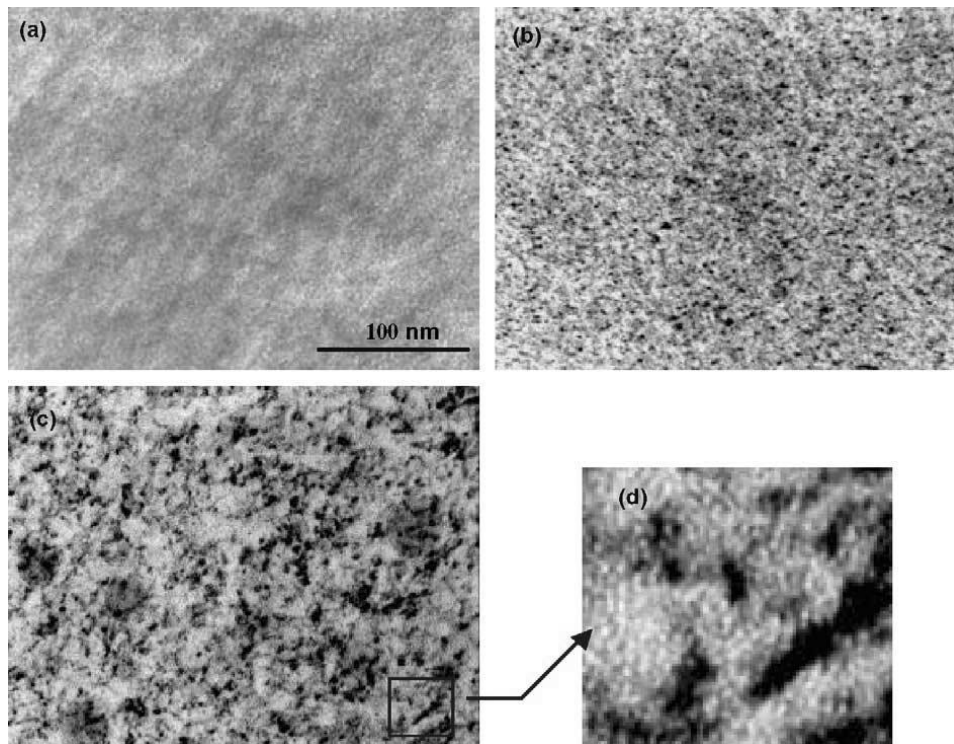


Figure I-29: Défauts induits par l'irradiation d'un échantillon d'acier 316 aux ions He⁺ à : a) 0,015 dpa; b) 0,15 dpa c) 15 dpa d) zoom montrant une bulle d'hélium (Byun, Lee et al. 2003).

I.5.3. Phénomènes particuliers agissant sur les cinétiques /mécanismes de CSC

i. Localisation de la déformation plastique: mécanisme de canalisation.

La localisation de la déformation plastique a fait l'objet de plusieurs études de la littérature (Jiao, Busby et al. 2007).

Les récentes études de Marylène Savoie au CEA ont mis en avant le phénomène de canalisation de la déformation plastique dans des bandes claires sur un acier à durcissement structural A – 286 pré soumis à une sollicitation en fatigue oligocyclique (*Figure I-30*). Ces bandes de déformation dépourvues de la phase γ' , précipitées suite au recuit de durcissement, sont formées par le mécanisme de dissolution des précipités. En effet, les précipités sont découpés par les dislocations, puis réduits en fragments par les multiples glissements déviés dans la matrice de telle sorte que la taille nécessaire à la dissolution et la mise en solution des précipités est atteinte (Savoie 2007).

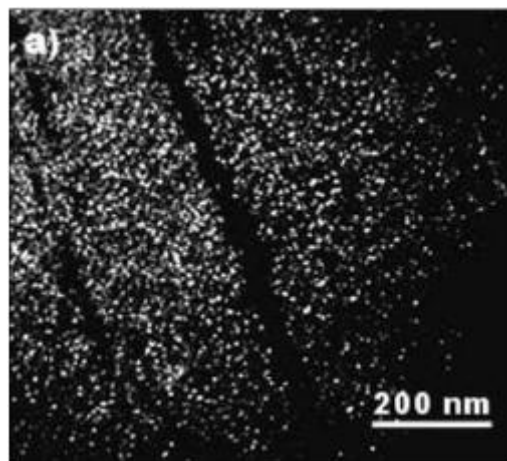


Figure I-30 : Micrographie en champ sombre de bandes de dislocations dépourvues de la phase γ' dans un acier A286 sollicité sous air et à température ambiante en fatigue oligocyclique à 0.2% de déformation plastique imposée (Savoie 2007).

Lors de la déformation des aciers austénitiques non irradiés, les phénomènes de glissement dévié sont facilement activés, du fait de la répartition homogène de la distribution des dislocations dans les grains et de l'énergie de faute d'empilement peu élevée des aciers austénitiques inoxydables. Inversement, pour les matériaux irradiés le glissement dévié est fortement réduit et le mouvement des dislocations est restreint majoritairement à des plans de glissement de type $\{1, 1, 1\}$.

Les **macles**, les **franges de défaut d'empilement**, les **canaux de dislocation** sont des manifestations de la microstructure par localisation de la déformation plastique, révélés par des conditions d'imagerie et de test différents et variés.

Dans le processus de canalisation des dislocations, les dislocations parfaites initiales dissociées en partielles de Shockley se combinent (ou s'annihilent) avec les défauts

induits par l'irradiation (boucles de Franck) dans le plan de glissement. Les dislocations suivantes ont tendance à glisser dans le même chemin, balayant ainsi les défauts et résultant sur un chemin libre de tout défaut, un canal de dislocation.

Un échantillon de 304L irradié aux protons et déformé à 9% à une température de 288°C est représenté **Figure I-31**. Un canal de dislocations dont les défauts sont balayés (le long des flèches) est représenté. Les défauts ne sont presque plus visibles, même s'il reste encore quelques dislocations isolées le long des murs du canal (Bruemmer, Cole et al. August 1993).

Sur la **Figure I-32**, les canaux de dislocation sont représentés par les bandes claires à travers la structure de défaut dans l'image en champ clair et par les bandes foncées dans l'image en champ sombre (Hashimoto, Zinkle et al. 2000).

Lee et al (Lee, Yoo et al. 2001) ont postulé que la déformation plastique produit des dislocations de glissement parfaites dissociées en paires de dislocations partielles de Shockley par les particules irradiées. L'interaction entre ces dislocations partielles et les défauts induits par l'irradiation conduit à la formation des canaux de dislocation.

L'efficacité de cette "opération" est accrue lorsque la boucle de dislocation est parfaite et mobile, soit une boucle défautée. En effet, l'énergie d'une boucle défautée est supérieure à celle d'une boucle parfaite ; les boucles de Franck ont donc tendance à se défauter pour former des boucles parfaites. De plus, les boucles interstitielles de vecteurs de Burgers $b = [1\ 1\ 1] / 3$ étant immobiles, il est nécessaire qu'elles soient défautées et transformées en boucles mobiles parfaites de vecteurs de burgers $b = [1\ 1\ 0] / 2$.

Ainsi, le défautage des boucles de dislocations immobiles est une étape importante dans la formation des canaux libres de défauts. Les interactions entre partielles de Shockley et boucles de dislocations ont été proposées et largement discutées par (Lee, Byun et al. 2001; Lee, Yoo et al. 2001).

Ce mécanisme de canalisation des dislocations est privilégié à haute température et à faible vitesse de déformation dans les aciers austénitiques inoxydables (Bruemmer, Simonen et al. 1999).

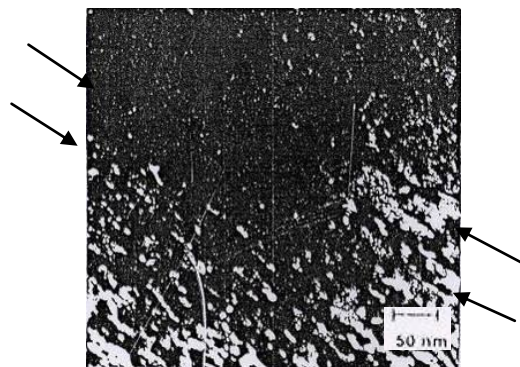


Figure I-31: Canal de dislocation dans un acier austénitique 304L irradié à 400°C aux protons à 1 dpa , puis déformé à 9% à 288°C sous argon (Bruemmer, Cole et al. August 1993)

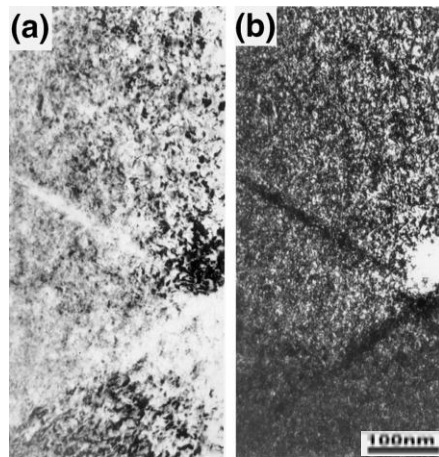


Figure I-32: Microstructure d'un acier austénitique 316 testé à 330°C à une vitesse de déformation égale à 40.10^{-4} /s après irradiation à 330°C sous 7,4 dpa. La direction du faisceau est proche de $[0\ 1\ 1]$. a) image en champ clair b) image en champ sombre obtenue dans les conditions de diffraction suivante : B proche de $[0\ 1\ 1]$, $g = 200$, ($g, 5g$) (Hashimoto, Zinkle et al. 2000).

ii. Localisation de la déformation plastique: Formation des macles.

Les macles sont généralement des composites de plusieurs couches fines de macles appelées nanomacles et liées par les dislocations partielles de Shockley. Dans une région très fortement déformée, une macle est une bande de déformation, un ruban de défaut d'empilement bordé par des dislocations partielles de Shockley. Elles sont observées dans les aciers fortement irradiés puis déformés, généralement à l'ambiante (**Figure I-33**).

A basse température, l'interaction des dislocations de glissement avec les défauts d'irradiation peut produire des points d'ancrage très efficaces. L'augmentation du champ de contraintes (par l'irradiation) produit des empilements de dislocations sur les plans préférentiels. De la même manière que dans les aciers inoxydables non irradiés, lorsque la contrainte critique σ_c de maclage est atteinte il devient plus aisé pour les empilements de dislocations de se transformer en macles que de poursuivre le glissement. Les macles semblent donc être le mode de déformation privilégié à basse température et grande vitesse de déformation d'autant que l'absence de macles de déformation à haute température peut être imputée à l'incapacité à atteindre la contrainte critique nécessaire à la germination de macles. (Bruemmer, Cole et al. August 1993)

A l'opposé des canaux libres de défauts, les macles n'enlèvent pas les défauts du plan de maclage : une macle croisant une dislocation parfaite dans la matrice du matériau restitue une dislocation parfaite dans la matrice maclée.

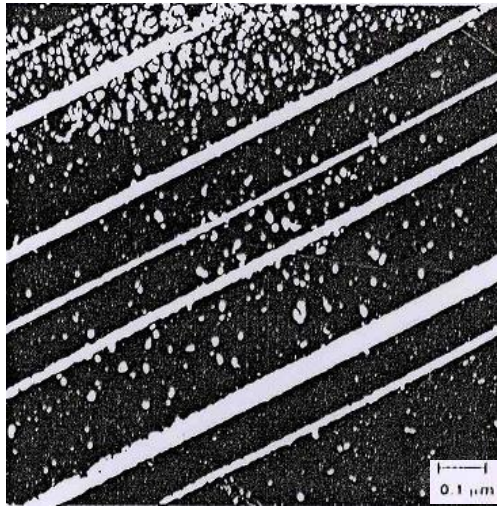


Figure I-33: Image en champ sombre de macles de déformation formées dans un acier 304 irradié aux ions Ni + à 5 dpa à 500°C puis déformé à 10% à température ambiante (Bruemmer, Cole et al. August 1993)

L'interaction entre les macles et les joints de grain reste un phénomène très complexe. Dai et al (Dai, Jia et al. 2001) ont pu observer dans le petit volume testé quelques joints de grains interceptant une macle (**Figure I-34**), il apparaît que les joints de grain sont très distordus par rapport à leur état initial.

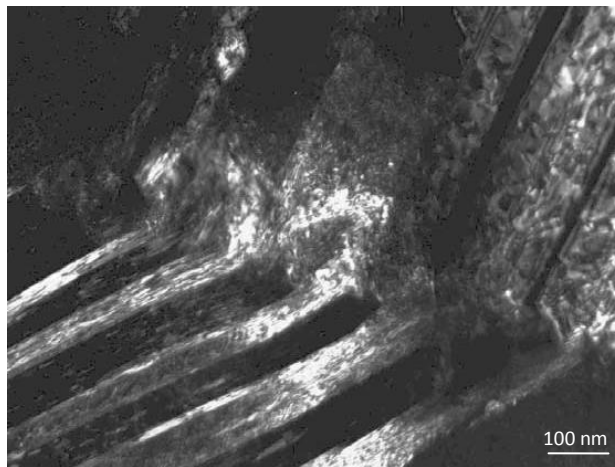


Figure I-34: Micrographie en champ sombre montrant l'interaction entre une lamelle maclée et un joint de grain dans un échantillon d'un acier 304L irradié aux protons à 6,8 dpa à 250°C après avoir été déformé à température ambiante. (Dai, Jia et al. 2001)

Les macles résultent cependant d'une déformation post irradiation, et il n'a pas été observé de macles induites par l'irradiation aux neutrons à haute température. Le mécanisme de localisation privilégié des aciers austénitiques en conditions de service dans les réacteurs à eau légère est la canalisation des dislocations.

De récentes recherches mettent en avant le rôle de la localisation de la déformation plastique dans les canaux de dislocation sur la corrosion sous contrainte en milieu aqueux. Afin de découpler les effets de l'environnement aqueux de ceux de la localisation de la déformation, Onchi et al (Onchi, Dohi et al. 2003) ont réalisé un essai de traction

lente sur un acier 304 irradié à $1,2 \times 10^{21}$ n/cm² ($E > 1\text{MeV}$) sous argon. Ils ont montré des marches de glissement sur les facettes des grains (*Figure I-35b*).

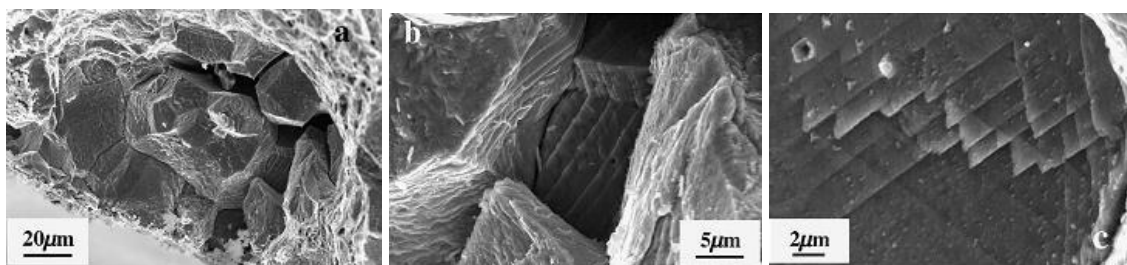


Figure I-35 : Micrographie MEB du faciès de rupture facette intergranulaire d'un acier 304 irradié à $1,2 \times 10^{21}$ n/cm² après traction lente (Onchi, Dohi et al. 2003).

L'auteur met en évidence la présence de micromacles de déformation et de canaux de dislocations dans la matrice austénitique de l'acier et conclut donc que ces marches de glissement observées sur le faciès de rupture sont reliées aux bandes de localisation. Il propose une corrélation entre la fissuration intergranulaire en milieu inerte et les contraintes et déformations aux joints de grain induites par les bandes de localisation. Les travaux de Toivonen (Toivonen, Ehrnsten et al. 2005) sont réalisés sur un acier 304 irradié à 30 dpa à 300°C dans un REP en service puis déformé à charge constante à 700 MPa sous argon à 340°C, montrent la présence de marches de glissement marquées sur les facettes des grains (*Figure I- 36*).

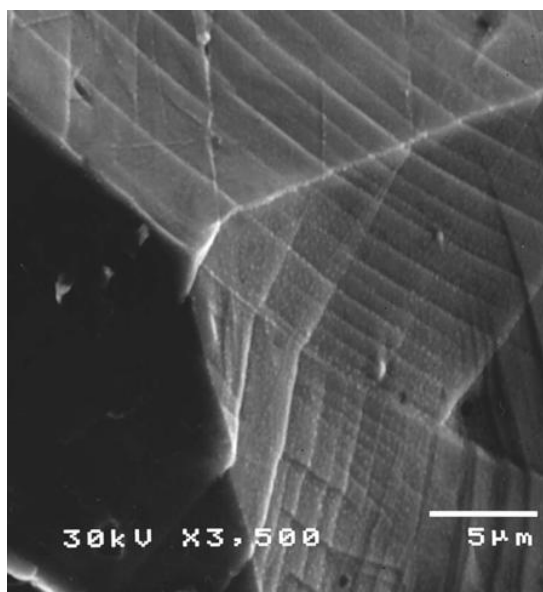


Figure I- 36 : Micrographie MET montrant la présence de marches de glissement sur des grains au niveau d'une fissure intergranulaire observée sur un acier 304 irradié à 30 dpa à 300°C, puis sollicité à charge constante (700 MPa) sous argon à 340°C (Toivonen, Ehrnsten et al. 2005).

Toivonen suggère également que la fissuration de type intergranulaire de l'acier 304L en milieu inerte serait due à la présence de contraintes à l'intersection entre ces bandes de localisation et le joint de grain.

Cela montre que la localisation de la déformation plastique, indépendamment de l'action d'un environnement aqueux, agit sur la fissuration intergranulaire par corrosion sous

contrainte. Dans le paragraphe suivant, les mécanismes identifiés et impliqués dans la CSC en milieu primaire des REP sont présentés.

I.5.4. Mécanismes de CSC assisté par l'irradiation des aciers austénitiques inoxydables.

i) Ségrégation induite par l'irradiation vs CSC

L'appauvrissement des joints de grain en chrome est l'effet de la ségrégation induite par l'irradiation le plus étudiée, étant donné l'importance du chrome dans la protection anti corrosion des aciers inoxydables d'une part, et d'autre part parce que la sensibilisation des aciers favorise l'IGSCC en milieu primaire REB (Castaño, Redondo Garcia et al. 2003) (Bruemmer, Merz et al. 1991; Bruemmer, Simonen et al. Août 1989; Bruemmer, Arey et al. August 1993; Bruemmer, Charlot et al. Avril 1991) (Busby, Was et al. 2002). Les profils de concentration relevés après irradiation neutronique sont généralement de la forme illustrée sur la **Figure I-37**. La concentration de chrome peut chuter jusqu'à 14% (Bruemmer, Simonen et al. 1999). Il est donc important d'évaluer l'impact de cette baisse de la quantité de chrome aux joints de grain.

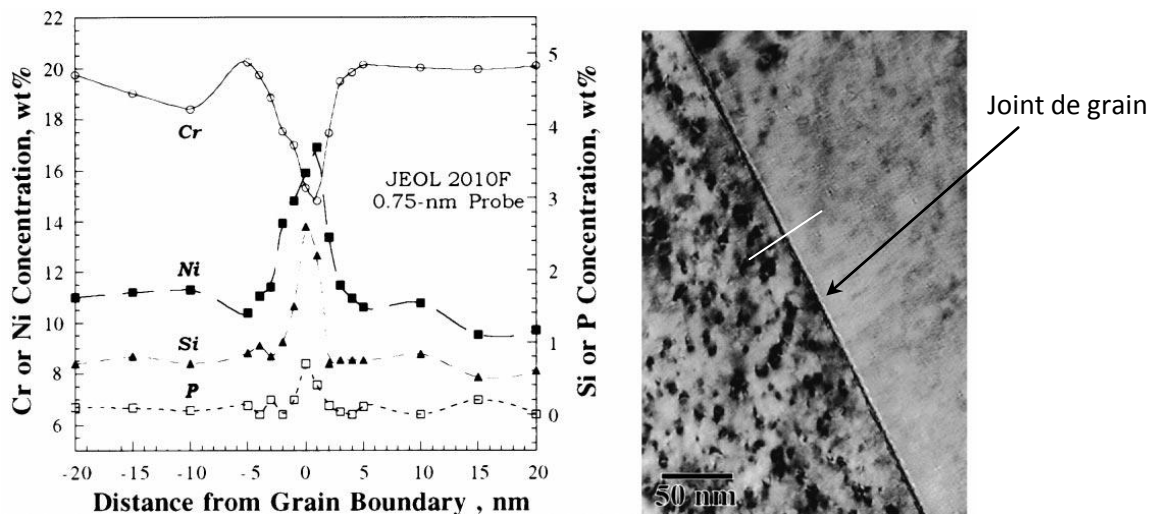


Figure I-37 : Mesure au MET des profils de composition au joint de grain d'un acier austénitique irradié aux neutrons de la série 300. (Bruemmer, Simonen et al. 1999)

Des corrélations ont été réalisées (Bruemmer, Simonen et al. Août 1989) entre le taux de fissuration intergranulaire du faciès de rupture et la concentration de chrome aux joints de grain. Globalement, la déchromisation des joints de grain sensibilise les aciers à l'IASCC en milieu des Réacteurs à Eau Légère. En effet, l'action de la déchromisation est équivalente à une sensibilisation du matériau. Par ailleurs une concentration de chrome de 17% a été établie comme étant le seuil critique de propagation des fissures en milieu REB (Bruemmer, Simonen et al. 1999; Bruemmer, Charlot et al. Avril 1991).

Afin d'isoler l'effet de la ségrégation induite des autres critères sensibilisants à l'IASCC, Busby (Busby, Was et al. 2002) a réalisé un recuit sur un acier irradié aux protons afin d'éliminer les effets de durcissement induits par l'irradiation en conservant les différentes ségrégations aux joints de grain, à savoir celles du chrome, du fer et du nickel. Les aciers recuits post irradiation se sont révélés moins sensibles à la CSC que les aciers juste irradiés malgré l'appauvrissement des joints de grain en chrome. L'auteur considère donc que la présence d'au moins deux critères à un niveau critique est nécessaire à la sensibilisation à l'IASCC dans cette nuance d'acier austénitique inoxydable 304L.

ii. Durcissement par irradiation vs CSC

Les études de Corrosion sous contrainte évoquant l'influence du durcissement, par l'intermédiaire de la contrainte d'écoulement sur la vitesse de fissuration en milieu REP sont peu nombreuses. Cependant, Bruemmer (Bruemmer, Simonen et al. 1999) a examiné la relation entre la contrainte d'écoulement mesurée et la susceptibilité à la fissuration intergranulaire à partir de tests de traction lente en milieu oxydant à haute température (*Figure I-38*). Il semble que la sensibilité à l'IGSCC n'est effective que lorsque la contrainte a atteint 500 MPa. Il n'existe pas de données permettant une confirmation en milieu simulé REP.

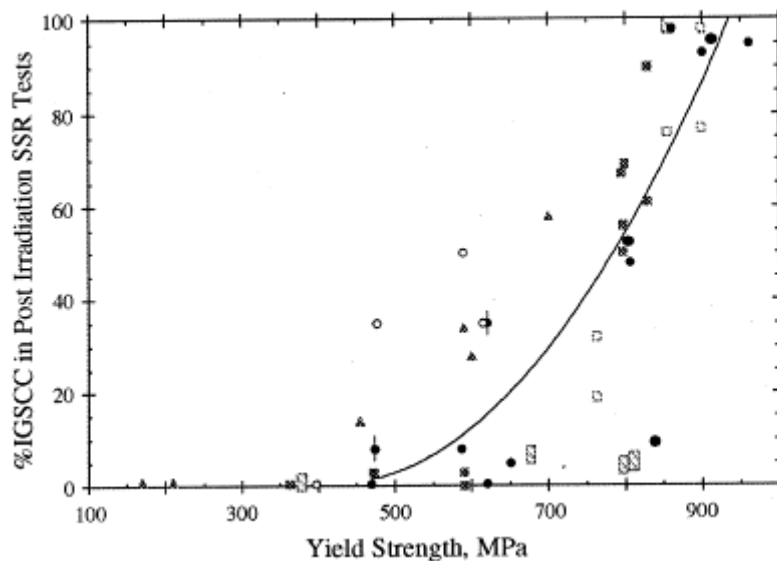


Figure I-38 : Comparaison de la contrainte d'écoulement et la susceptibilité à l'IGSCC dans un milieu haute température oxygéné.

L'étude de Busby (Busby, Was et al. 2002), permettant de discriminer les paramètres, en particulier le durcissement par irradiation a cependant mis en évidence que le durcissement par irradiation n'était pas un phénomène suffisant pour l'IASCC.

iii. Localisation de la déformation plastique et IASCC en milieu primaire REP/REB.

Très peu d'études ont mis en avant la localisation de la déformation plastique des aciers austénitiques en milieu REP. Cependant, Bruemmer (Was and Busby 2005) a observé une fissure de CSC d'une vis en 316L prélevée du REP de Tihange, il a montré la présence de bandes de glissement interceptant les murs de la fissure, à l'interface métal/oxyde, à 45°C par rapport à la direction de croissance de la fissure (**Figure I-39**). Il indique, comme schématisé sur la **Figure I- 40**, que des marches se forment à chaque intersection bande de déformation / mur de la fissure.

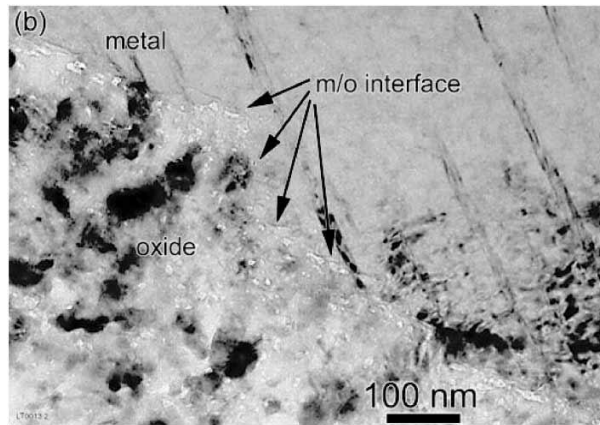


Figure I-39 : Micrographie MET de l'intersection de bandes de déformation et les murs de la fissure (Was and Busby 2005).

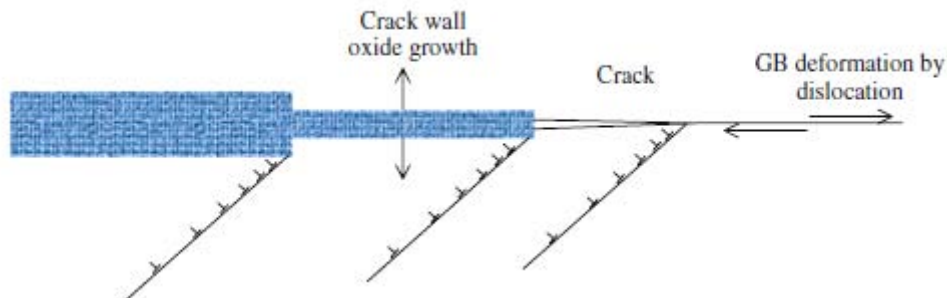


Figure I- 40 : Représentation schématique par (Was and Busby 2005) de la progression d'une fissure intergranulaire montrant la présence de micromacles à l'intersection entre les bandes de déformation et les murs de la fissure.

Afin de mettre en avant l'hétérogénéité des modes de déformation dans les aciers austénitiques inoxydables et leur impact sur la fissuration par CSC, Jiao et al. (Jiao and Was 2008) ont comparé différents aciers à EDE (énergie de faute d'empilements) différentes irradiés aux protons (3,2MeV) à 5dpa à une température de 360° et étudié leur fissuration en milieu REP.

L'énergie de faute d'empilement impacte effectivement le mode de déformation de l'acier sachant qu'une faible EDE conduit à une importante dissociation des dislocations partielles qui ont alors des difficultés à se recombiner pour effectuer un glissement dévié. Cela conduit à une déformation planaire hétérogène, ce qui est le cas des aciers austénitiques. Tandis qu'une forte EDE facilite le glissement dévié des dislocations, résultant en une déformation cellulaire plus homogène

Il en est ressorti que le nombre de fissures aux joints de grain est supérieur pour les aciers à faibles énergie de faute d'empilement. Cependant, il faut garder à l'esprit que le dopage de l'acier ayant permis la modification des énergies de faute d'empilement impacte également les effets de ségrégation (RIS) qui constituent, comme nous l'avons indiqué ci-dessus un élément majeur affectant l'IASCC.

Les fissures sont observées préférentiellement à l'intersection entre les bandes de déformation et le joint de grain (**Figure I-41**). Selon Jiao (Jiao and Was 2008), au tout début de l'étape d'initiation, la localisation de la déformation plastique matérialisée par l'interaction entre les lignes de glissement et le joint de grain joue un rôle crucial dans la fissuration.

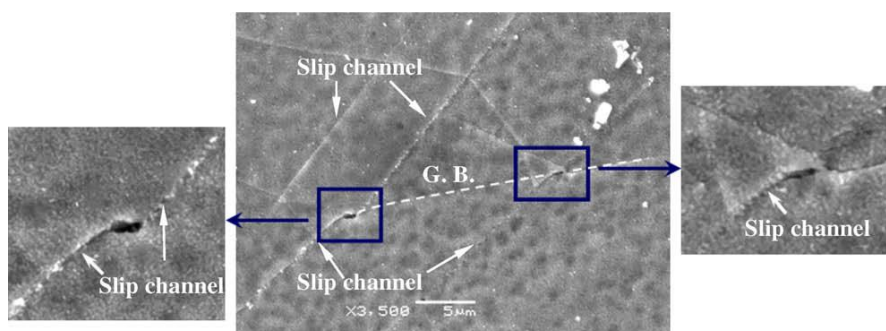


Figure I-41 : Amorce de fissure dans un acier 15Cr12Ni déformée 1% dans un milieu simulé REB. Le joint de grain est souligné en pointillés, les lignes de glissement indiquées par les flèches.

Les résultats de cette étude ont montré que la sensibilité à l'IASCC des alliages testés augmente avec la dose d'irradiation et décroît avec l'énergie de faute d'empilement (soit le mode de déformation).

Ces études suggèrent que les empilements de dislocation accumulées au niveau des marches à l'intersection entre les joints de grain et les bandes de déformation est responsable de la croissance discontinue de la fissure, le long du joint de grain.

La localisation de la déformation plastique serait donc un facteur impactant l'IASCC.

I.6. Conclusions

Cette synthèse bibliographique a mis en évidence que la Corrosion Sous Contrainte, et par extension l'IASCC, sont des phénomènes complexes faisant intervenir de nombreux paramètres structuraux, macrostructuraux et des paramètres de l'environnement. Les conditions sensibilisantes à la CSC et à l'IASCC pour les aciers austénitiques en milieu REB et REP ont été définies.

Cependant, il est de plus en plus admis que les mécanismes mis en jeu en pointe de fissure mettent en jeu les interactions réciproques plasticité – oxydation / corrosion. Ainsi, la dissolution anodique interagit avec la plasticité en surface d'un matériau, de même que cette plasticité intervient sur les réactions électrochimiques locales.

En milieu primaire REB, les aciers austénitiques sont très sensibles à la CSC du fait de la teneur en oxygène dissous qui augmente fortement le potentiel de corrosion. Cependant, une teneur critique n'a pas été définie. La température du milieu est pénalisante pour les fortes teneurs en O_2 .

Dans le milieu REP, l'amorçage de la fissuration n'est rendu possible que lorsque la dureté initiale du matériau est de l'ordre de 400 – 500 Hv, soit un rôle important du pré écrouissage. Ces aciers en milieu REP seront donc d'autant plus sensibles que l'acier sera pré écroui.

L'acier à durcissement structural A-286 est sensible à la CSC en milieu REB et REP en présence d'un important écrouissage ou d'une importante sollicitation de l'ordre de sa limite d'élasticité ou plus. La sensibilisation de l'acier joue également un rôle important, dans la mesure où l'écrouissage en est fortement dépendant.

Les modes de déformation des aciers austénitiques sont généralement hétérogènes, dans la mesure où leur énergie de faute d'empilement n'est pas très importante. Elle se traduit par la canalisation des dislocations ou le maclage mécanique, mécanismes de déformation qui apparaissent pour une forte vitesse de déformation et à basse température. L'impact de ce paramètre n'est pas clairement défini, même si l'on est amené à penser qu'il est sensibilisant pour l'IASCC.

Lorsque les aciers austénitiques inoxydables sont irradiés, un paramètre entrant en compte dans les mécanismes de fissuration par CSC est la localisation de la déformation plastique.

Les bandes de déformation, sous forme de canaux de dislocation sont créés et à l'intersection avec les joints de grains, les concentrations de contrainte locales importantes aboutissent à la formation de micro cavité, pouvant par la suite se propager. Cela constitue le point de départ des travaux de thèse, qui a pour objectif de discriminer l'influence de la localisation de la déformation plastique sur la sensibilité à l'IASCC de différents types d'aciers austénitiques.

CHAPITRE II : TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES.

SOMMAIRE

II.1. Introduction.....	66
II.2. Méthodes de prélèvement	66
A) A-286	66
B) 304L.....	67
II.3. Analyse chimiques ICP – GDMS	67
II.3.1. ICP AES Perkin.....	67
II.3.2. GDMS (Glow Discharge Mass Spectroscopy) ou spectrométrie de masse à décharge lumineuse	68
II.4. Méthodes de caractérisation de la microstructure initiale.	69
A) A l'échelle du grain	69
II.4.1. Microscopie optique :.....	69
II.4.2. Mesures des tailles de grain.....	69
A) A l'échelle mésoscopique	70
II.4.3. Microscopie Electronique à Balayage :	70
B) A l'échelle microscopique	71
II.4.4. Microscopie Electronique à transmission :	71
II.4.5. Diffusion des neutrons aux Petits Angles:.....	73
II.4.6. Conclusion sur les techniques d'analyse de la microstructure initiale	79
II.5. Protocole expérimentale d'étude de la réactivité de surface.	79
II.5.1. Techniques de caractérisation microstructurale	80
II.5.2. Analyse chimique : SIMS (Secondary Ions Mass Spectrometry)	80
II.5.3. Conclusion sur les techniques de réactivité de surface (oxydation statique)...85	
II.6. Localisation de la déformation plastique par fatigue oligocyclique :	85
II.6.1. Dimensionnement des essais	85
II.6.2. Pré déformation par cyclage.....	87
II.7. Protocole expérimentale de caractérisation de la CSC.....	88
II.7.1. Plan de prélèvement des éprouvettes de CSC.....	88
II.7.2. Conditions expérimentales.....	89
II.8. Conclusions :.....	90

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, les dispositifs expérimentaux utilisés dans notre étude sont présentés sur la **Figure II- 42** . Pour chaque étape de l'étude, les différentes techniques utilisées sont décrites et leur complémentarité discutée. Dans un premier temps, nous décrivons les méthodes de prélèvement appliquées à chaque nuance ainsi que les techniques utilisées pour déterminer la composition chimique des nuances étudiées. Les techniques de caractérisation microstructurales mises en place pour l'étude des matériaux bruts puis celles permettant d'étudier la réactivité de surface des aciers exposés en milieu REP sont présentées. Les dispositifs permettant de procéder à la localisation de la déformation plastique sont ensuite abordés avant de décrire le dispositif expérimental mis en place pour l'étude de la corrosion sous contrainte des aciers en milieu REP.

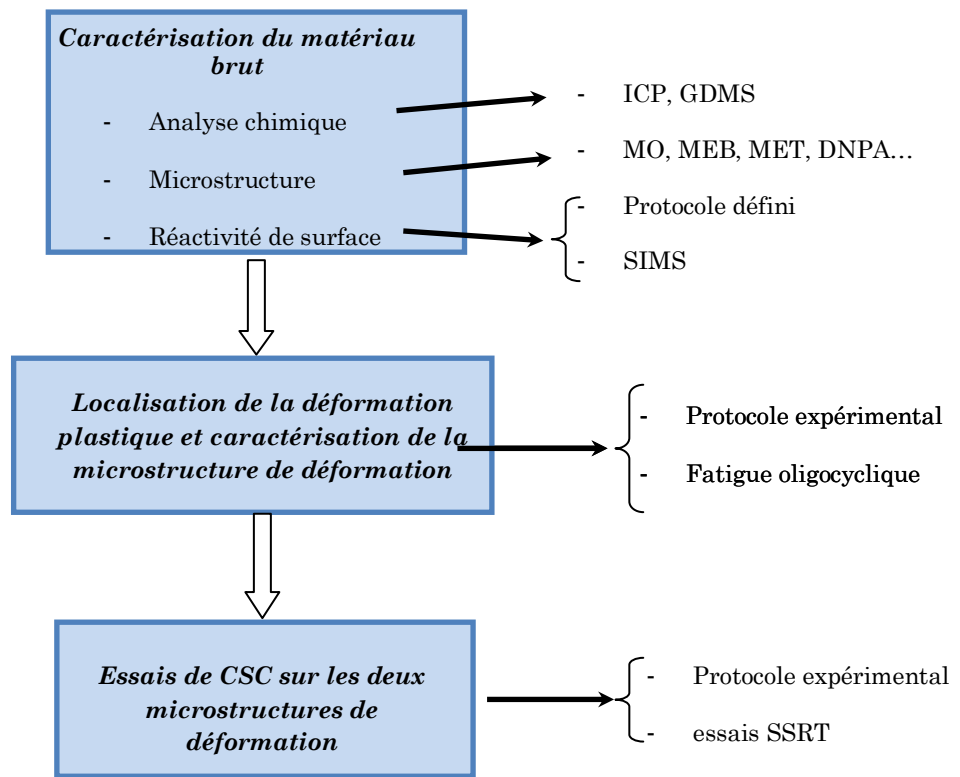


Figure II- 42 : Démarche de l'étude associée à l'ensemble des techniques expérimentales mises en place.

II.2. Méthodes de prélèvement

Les méthodes de prélèvement sont explicitées pour l'acier à durcissement structural A286 et l'acier austénitique 304L.

A) A-286

Le prélèvement des échantillons sur l'acier A286 a été réalisé dans trois barres de diamètre Φ de 30mm et de longueur 300mm. Ces barres proviennent de la coulée QH912 approvisionnée par Ugine-Imphy. Ces prélèvements correspondent à des disques de diamètre 30mm et d'épaisseur 10 mm. Pour le traitement de vieillissement, les

échantillons prélevés sont encapsulés dans des ampoules de quartz afin que le traitement thermique soit réalisé sous un vide secondaire à $4,10^{-5}$ mbar. Les échantillons destinés à la caractérisation au microscope optique et au MEB sont enrobés dans de la résine conductrice POLYFAST et polis jusqu'à obtenir un aspect miroir (pâte diamantée jusqu'à 1 μm) puis subissent une attaque électrochimique avec de l'acide oxalique ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) dilué à 10% afin de révéler les grains.

B) 304L

La nuance 304L de la coulée GV20 (304L_GV20) a été approvisionnée par le SCCME (Service de Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement) sous la forme d'une tôle parallélépipédique 500 X 330 X 30 mm^3 laminée puis hypereutectée (1050°C pendant 30'). Le sens le plus long de la tôle correspond à la direction L (sens du laminage), le sens travers long à la direction T et le sens travers court à la direction S. Les plaques fournies ont été découpées par oxycoupage, la zone proche du bord (rebords réduits de 10mm) est donc exclue de la zone de prélèvement. (*Figure II-43*).

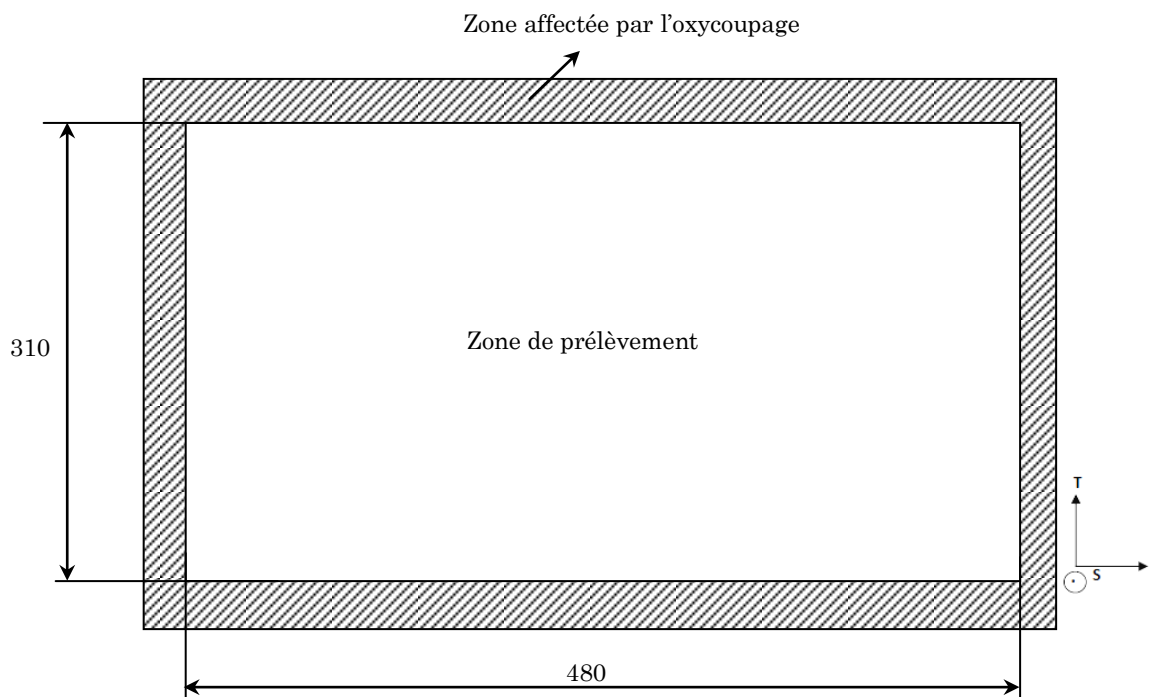


Figure II-43 : Zone de prélèvement dans la tôle de la nuance 304L_GV20.

I.1. Analyse chimiques ICP – GDMS

II.3.1. ICP AES Perkin

L'analyse de la composition chimique des deux matériaux de l'étude a été réalisée par deux techniques de spectroscopie : la spectroscopie à couplage inductif (ICP – AES

Perkin –Elmer Optima 2000) pour la détermination des éléments majeurs, et la spectroscopie à décharge lumineuse (GDMS) pour les éléments mineurs. Ces analyses ont été réalisées au DPC (Département de Physico – Chimie) du CEA de Saclay.

La technique ICP implique un gaz (souvent l'argon) introduit dans une torche en quartz autour de laquelle est appliquée un champ de radiofréquence (27 à 64 MHz) et de puissance comprise entre 1 et 2,5 kW. Un plasma est ainsi créé, un gaz partiellement ionisé mais électriquement neutre à l'échelle macroscopique à une température supérieure à 5000K.

Les échantillons sont introduits au centre du plasma sous forme d'aérosols. A la température du plasma, ils subissent différentes étapes de décomposition, d'atomisation et d'ionisation conduisant à une excitation des atomes et des ions. Le spectre émis par ces atomes, de longueur d'onde caractéristique, est focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur ou polychromateur pour suivre l'émission des éléments de façon séquentielle ou simultanée. La lumière est transmise par l'intermédiaire du système optique (réseau + prisme) vers un détecteur CID (caméra vidéo), qui permet le dosage. Les limites de détection des éléments traces varient selon l'élément : elles sont de l'ordre du ppb ou de la dizaine de ppb.

Cette technique permet de quantifier la plupart des éléments majeurs constitutifs de l'alliage (Fe, Cr, Ni, Ti, Mn, Mo, V, Cu, Si). Cependant, les éléments mineurs tels le C, S, Pb, ... n'ont pu être détectés par cette méthode du fait de leur faible concentration dans l'alliage. Afin de procéder à une analyse plus complète de la composition, la GDMS a donc été d'un grand intérêt.

II.3.2. GDMS (Glow Discharge Mass Spectroscopy) ou spectrométrie de masse à décharge lumineuse

La technique est basée sur la génération d'un plasma par la création d'une décharge entre l'anode et l'échantillon, qui joue le rôle de cathode après que l'argon soit introduit dans la chambre d'analyse sous basse pression. Des atomes sont arrachés à la surface de l'échantillon puis projetés dans le plasma où ils sont excités et ionisés. Le retour à l'état stable s'accompagne d'une émission de rayonnement dont les longueurs d'ondes sont caractéristiques des atomes d'origine.

Le rayonnement total émis est focalisé sur la fente d'entrée d'un système dispersif en longueur d'onde (polychromateur pour ions de forte concentration et photomultiplicateur pour ceux présents à l'état de trace dans l'échantillon). Cette technique est adaptée à l'obtention de profils de répartition en profondeur car l'échantillon est érodé au fur et à mesure de l'analyse et l'évolution de l'intensité des raies caractéristiques des éléments suivis en fonction du temps d'abrasion peut être retracé.

La GDMS permet l'analyse de faibles traces dans différents matériaux solides conducteurs, les limites de détection sont de l'ordre de quelques nanogrammes par grammes pour la totalité des éléments de la classification périodique, hormis H, C, O, N. Les deux techniques sont complémentaires, avec la possibilité pour la GDMS de tracer les profils de concentration dans la profondeur de l'échantillon et de détecter les éléments en très faible concentration dans l'échantillon.

II.4. Méthodes de caractérisation de la microstructure initiale.

Une caractérisation multi-échelle a été mise en place : les échantillons ont été d'abord observés au microscope optique, la taille de grain a été déterminée par une méthode de comptage. Les échantillons ont ensuite été étudiés au MEB et surtout au MET afin de déterminer la microstructure des deux nuances étudiées (précipitation, localisation). De plus, une méthode supplémentaire a été utilisée en complément du MET pour l'étude de la précipitation fine dans le cas de l'acier à durcissement structural: la Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA). Il s'agit d'une méthode d'analyse permettant l'étude de la forme et de l'organisation de particules dispersées dans un milieu homogène.

A) A l'échelle du grain

II.4.1. Microscopie optique :

Les observations métallographiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique de type Olympus IX/70 à platine inversée doté d'une ampoule halogène de 100W et d'une caméra analogique Tri CCD Sony. Le logiciel de traitement d'image associé est le logiciel Olympus Analysis. Cette installation est localisée au Service de Recherche de Métallurgie Appliquée (SRMA) au CEA Saclay.

➤ Préparation des échantillons

Après avoir été enrobés à la résine POLYFAST, les échantillons ont été polis mécaniquement à la polisseuse automatique au papier abrasif de grade 320 pendant 6 minutes puis à la pâte diamantée 9 μm (4 minutes), 3 μm (3 minutes) et 1 μm (1 minute). Afin de révéler la microstructure, les échantillons ont subi une attaque électrochimique, ils sont plongés dans un bain d'acide oxalique $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ dilué à 10% pendant 5 minutes. Le potentiostat est calibré à 5V et 100 mA. Le processus conduit à l'attaque des joints de grain, ce qui permet une bonne observation au microscope optique des grains.

II.4.2. Mesures des tailles de grain

La norme NF EN ISO 643 :200304 propose une méthode de comptage permettant de déterminer la taille de grains. La méthode consiste à choisir un grossissement de l'image (g) de telle sorte qu'au moins une cinquantaine de grains puisse être dénombrée dans l'aire délimitée par un cercle de Φ 79,8 mm (*Figure II-44*).

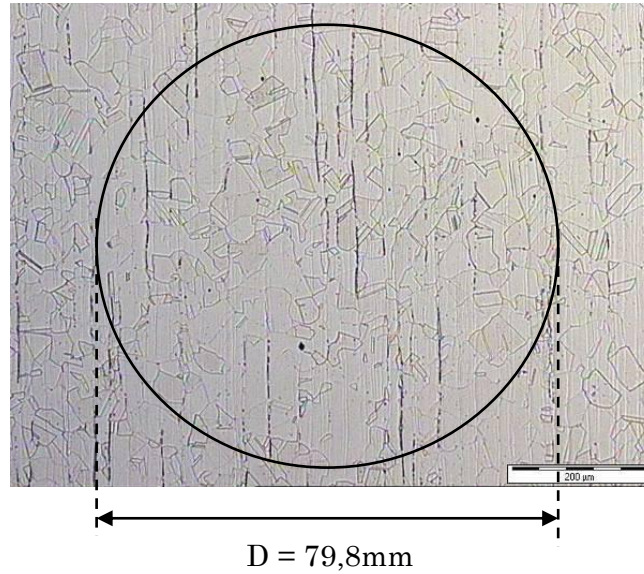


Figure II-44 : Schéma illustrant la mesure de la taille des grains par la méthode définie par la norme NF EN ISO 643 :200304.

Le nombre de grains entièrement à l'intérieur du cercle (n_1) et le nombre de grains sur la circonférence du cercle (n_2) sont comptés. Le nombre total de grains (n_g) est alors déduit. Le nombre de grains par mm^2 (m) est ensuite calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$n_g = n_1 + \left(\frac{n_2}{2}\right) \quad m = 2 * \left(\frac{g}{100}\right)^2 * n_g$$

g est le grandissement de l'image

Le diamètre moyen des grains (d_m) est obtenu en utilisant la relation suivante :

$$d_m = \frac{1000}{\sqrt{m}}$$

B) A l'échelle mésoscopique

II.4.3. Microscopie Electronique à Balayage :

La microscopie électronique à balayage couplée au détecteur EBSD (electron back scatter diffraction) a permis d'étudier les orientations cristallographiques des grains, les distributions de désorientation entre les grains ainsi que les distributions de joints de grains spéciaux en particulier.

Ces examens ont été réalisés à l'aide du MEB JEOL JSM 6400 constitué d'un filament en hexaborure de lanthane (LaB_6) au Laboratoire d'Analyses Microstructurales Métallurgiques (LA2M) du Service de Recherche de Métallurgie Appliquée du CEA Saclay.

➤ *Préparation des échantillons*

Un soin particulier est accordé à l'état de surface, dans la mesure où l'indexation correcte et complète des cartographies EBSD requiert la surface la plus plane possible et sans écrouissage de surface.

Les échantillons sont polis mécaniquement par papiers abrasifs successifs de 120 à 2400, puis électrolytiquement dans un bain composé de 70% d'éthanol, 20% de glycerol et 10% d'acide perchlorique afin de palier l'écrouissage de surface qui est la conséquence du polissage mécanique. Les valeurs de réglage du potentiostat sont 27 volts et 9 ampères pour une durée de 28s.

C) A l'échelle microscopique

II.4.4. Microscopie Electronique à transmission :

La caractérisation microstructurale a été réalisée au CIRIMAT (Centre Inter universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux) par le groupe MEMO (Mécanique Microstructure Oxydation Corrosion) sur un MET JEOL JEM 2010 localisé dans le service commun de Microscopie TEMSCAN de l'université Paul Sabatier à Toulouse, équipé d'un détecteur EDX. Ses caractéristiques sont résumées dans le **Tableau II-2**.

	JEOL JEM 2010
Résolution limite	1,51 Å
Tension d'accélération	200KeV
Emetteur électronique	Cristal en Hexaborure de Lanthane LaB ₆
Température de chauffe du filament	1600°C
Valeur du vide (Torr) du canon:	10 ⁻⁸ - 10 ⁻⁷
Brillance (A/m ²)	5.10 ⁹ - 10 ¹⁰

Tableau II-2 : Caractéristiques du Microscope Electronique à transmission JEOL JEM 2010

➤ *Préparation des échantillons*

La préparation des échantillons est un élément essentiel de l'analyse au MET. Pour être transparent aux électrons, les échantillons doivent présenter une faible épaisseur (~ quelques 100 Å). Cette épaisseur dépend de l'énergie du faisceau incident et de la densité atomique Z.

La première étape consiste à découper des parallélépipèdes de 1cm² et d'épaisseur 2mm dans les diverses plaques ainsi que dans les barres (A286) conformément aux plans de prélèvement décrits précédemment. Puis nous procédons à un polissage mécanique.

- Polissage mécanique

Ce polissage permet de réduire l'épaisseur de l'échantillon de 2mm à 80µm. L'échantillon est collé sur un porte-objet en aluminium à l'aide d'une colle époxy thermodurcissante (Gatan).

Il est ensuite poli mécaniquement à l'aide de disques abrasifs en carbure de silicium de grade : 80, 320, 600, 1000, 1200. Des disques de diamètre 3mm sont ensuite découpés à l'aide d'un emporte-pièce mécanique et ensuite polis électrolytiquement.

- Amincissement électrolytique

L'amincissement électrolytique crée un trou au centre du disque dont les bords sont suffisamment transparents pour être observés au MET. Cette technique est applicable aux matériaux massifs conducteurs.

L'appareil utilisé pour l'amincissement est un TENUPOL 5 (*Figure II-45*) commercialisé par la Société Struers. Il est constitué d'une unité de polissage avec une pompe, un thermomètre électronique et des porte - échantillons amovibles. Le principe de fonctionnement est le suivant : un double jet d'électrolyte permet de polir le centre du disque de part et d'autre jusqu'à l'obtention d'un trou de petite taille qui est détecté automatiquement par le système.

Pour le polissage des matériaux étudiés, nous avons utilisé une tension de 22V, un électrolyte fonctionnant à une température variant entre -15 et 1°C et un débit d'électrolyte contrôlé.

La composition de l'électrolyte est la suivante :

- ✓ 900 cc de méthanol
- ✓ 200 cc d'éther monobutylique d'éthylène glycol
- ✓ 100 cc d'acide perchlorique

L'échantillon est, après le polissage électrolytique, rincé soigneusement à l'éthanol afin de réduire l'oxydation des lames.



Figure II-45 : Appareillage d'amincissement : le TENUPOL 5

Cet amincissement est basé sur la dissolution anodique de la surface de l'échantillon placé dans un électrolyte approprié dans des conditions courant – tension idéales (*Figure II-46b*). Le polissage s'effectue sur le palier II.

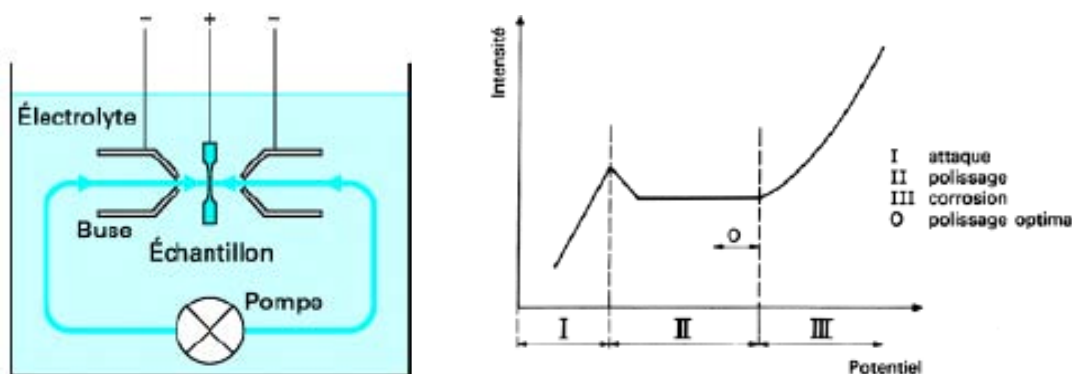


Figure II-46 : a) Principe de fonctionnement de la cellule électrolytique du Ténupol 5 Struers à double jet b) Courbe intensité – potentiel pour électrolyte idéal

II.4.5. Diffusion des neutrons aux Petits Angles:

Cette technique permet de caractériser les inhomogénéités présentes dans la matrice, de tailles comprises entre quelques distances interatomiques et près de $1\mu\text{m}$. Elle est donc appropriée pour l'étude de la dimension des précipités, d'agglomérats d'atomes de soluté ou de défauts ponctuels dans la matrice de matériaux organiques ou inorganiques. Deux conditions sont requises pour que l'expérience soit possible :

- a- Le vecteur de diffusion q ($q \sim \sin\theta/\lambda$) doit être du même ordre de grandeur que celui de l'inverse des distances à mesurer (généralement la taille des précipités nanométriques). La longueur d'onde des neutrons étant comprises entre 0,1 et 2 nm, cette technique ne peut être utilisée que pour des angles de diffusion inférieurs à 5° environ, d'où le nom de diffusion aux petits angles.
- b- La technique étant basée sur l'analyse de l'intensité diffusée par les particules analysées, cette intensité ne doit pas être négligeable. En effet, le contraste de la particule dans son milieu doit être suffisant.

Dans le cas de notre étude, la méthode DNPA permet d'avoir accès, tout en s'affranchissant des hétérogénéités du matériau, à la proportion volumique et au rayon moyen, des précipités nanométrique de type (Ni_3Ti) qui se forment en épitaxie, dans la matrice austénitique de l'acier à durcissement structural A286 vieilli. La caractérisation des ces précipités par DNPA a été réalisée au LLB (Laboratoire Léon Brillouin) du CEA Saclay.

Principe de la méthode

Un échantillon, placé au sein d'un champ magnétique saturant afin de séparer les interactions nucléaires et magnétiques, est introduit sur le trajet d'un faisceau de neutrons monochromatiques collimatés. Comme indiqué sur la **Figure II-47**, le faisceau incident traverse le monochromateur qui permet de choisir la longueur d'onde ($3 \text{ \AA} < \lambda < 25 \text{ \AA}$). Il est ensuite focalisé par deux diaphragmes espacés de 2,5 m, et de diamètres F1 et F2. A la sortie du collimateur (résolution est définie), le faisceau est diffusé par l'échantillon, puis traverse un tube à vide, avant d'arriver aux détecteurs qui enregistrent son intensité. Ces détecteurs sont reliés à un ordinateur qui comptabilise le

nombre de neutrons détectés pour chaque angle de diffusion correspondant à chaque anneau.

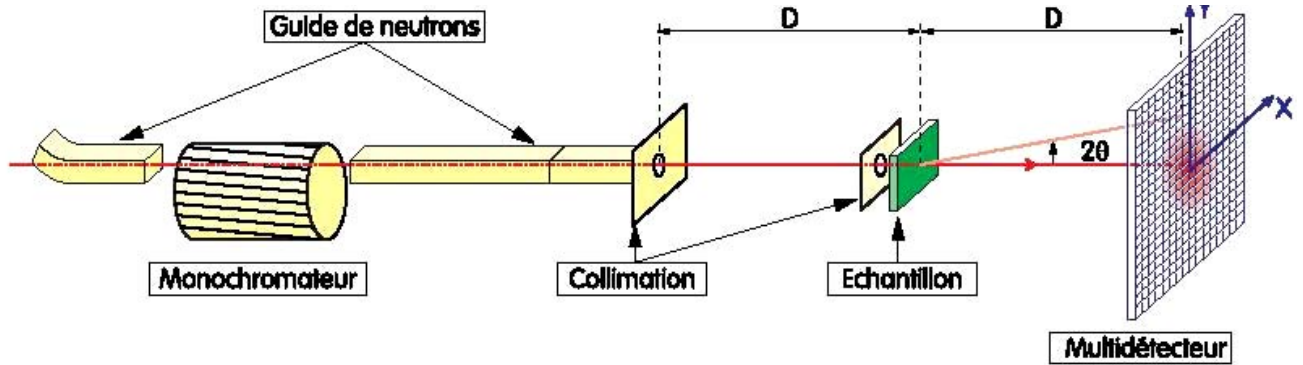


Figure II-47 : Représentation schématique de la technique de diffusion des neutrons aux petits Angles

Les neutrons diffusés par l'échantillon sont détectés par des multidétecteurs qui sont des compteurs à fil en 2D remplis de gaz BF_3 et constituées de cellules de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ (voir **Figure II-47**). La durée des acquisitions des spectres est d'environ 1h30 par échantillon. Dans le cadre des expériences de caractérisation réalisées pour notre étude, deux configurations de mesure ont été choisies : pour les deux longueurs d'onde utilisées (6 \AA et $7,74 \text{ \AA}$), les distances entre l'échantillon et le détecteur sont respectivement de 2,07 m et 5,07 m. Elles permettent de couvrir une large gamme de valeurs de vecteur d'onde q (fonction de l'angle de diffusion et de la longueur d'onde) allant de 0,1 à $1,6 \text{ nm}^{-1}$.

Dépouillement et traitement des données

Vecteur de diffusion

Lors d'une expérience de diffusion neutronique, la distribution du faisceau de neutrons diffusés dans le domaine des petits angles (inférieurs à 5°) est caractérisée par sa direction et son intensité. L'intensité est un abus de langage de la conversion du nombre de neutrons par cellule sur le détecteur en une section efficace de diffusion par unité de volume (en barns ou cm^2/cm^3). La direction du faisceau est quant à elle symbolisée par le vecteur de diffusion qui est lié à l'angle de diffusion par la relation :

$$q \sim \sin\theta/\lambda$$

Avec λ = la longueur d'onde et 2θ = l'angle de diffusion.

La **Figure II-48** schématise la problématique posée qui est de tracer expérimentalement l'évolution du vecteur de diffusion en fonction de l'intensité des neutrons diffusés.

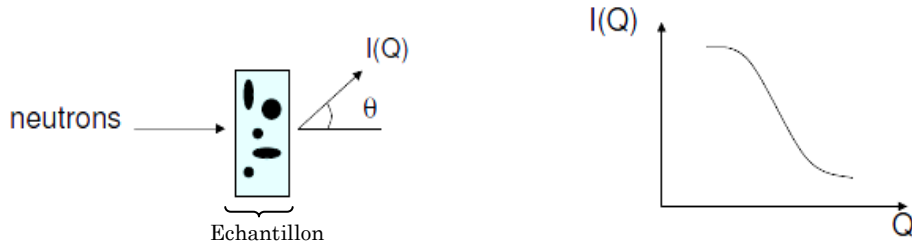


Figure II-48 : Illustration de la problématique expérimentale de la technique DNPA

La démarche de dépouillement consiste, dans un premier temps, à déterminer le spectre de neutrons diffusés correspondant à chaque échantillon, puis à déterminer l'évolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion. La démarche ci-dessous est adoptée :

Rappelons dans un premier temps que les données brutes obtenues correspondent au nombre d'impulsion reçu par chaque cellule du détecteur rapporté au nombre de neutrons incidents. Nous rappelons également que chaque cellule est repérée par ses coordonnées (x, y) et est donc associée à un angle ou un vecteur de diffusion q. Une fois les données brutes obtenues, la démarche est la suivante :

- Regrouper les cellules en fonction de l'angle ou du vecteur de diffusion q et effectuer la normalisation (**Figure II-49**).

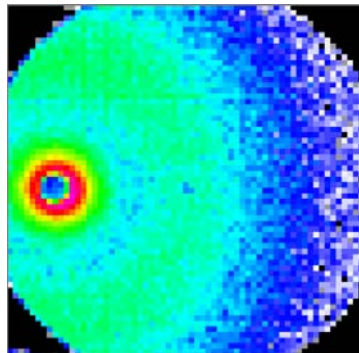


Figure II-49 : Spectre brut obtenu en DNPA après regroupement et normalisation.

Le spectre obtenu est brut et prend en compte la contribution du porte échantillon, les contributions cohérentes et incohérentes pondérées par un coefficient $C(\lambda)$. Ce coefficient dépend de l'appareillage et des conditions expérimentales choisies.

- Extraire la contribution du porte échantillon en soustrayant l'intensité diffusée par le porte échantillon vide.

$$I_{ech} = I_{mes} - I_{pe}$$

- Pour ne conserver que la contribution de l'intensité diffusée des précipités, il convient de s'affranchir de toutes les autres contributions, quelles qu'elles soient. Partant de ce principe, nous testons un échantillon de référence non vieilli et vierge de toute précipitation fine. Les résultats en terme d'intensité diffusée de cet échantillon de référence seront comparés avec ceux des échantillons vieillis (et contenant des précipités γ') de telle sorte que la contribution de l'intensité diffusée par les précipités pourra ainsi être extraite. L'intensité de la référence a

donc été soustraite de I_{ech} , permettant ainsi de ne conserver que la contribution des précipités.

- Déterminer expérimentalement les facteurs de transmission de l'échantillon Tr en effectuant une mesure perpendiculairement au faisceau de neutron avec et sans échantillon. Il s'écrit comme suit :

$$Tr_{ech} = e^{-\mu_a e} = \frac{I_{ech}(0)}{I_{vide}(0)}$$

- Convertir les mesures de la section efficace en barns (cm^2/cm^3) sachant que les mesures brutes d'intensité diffusée sont en nombre de coups/seconde, dans le but de s'affranchir de la contribution de l'appareillage. Pour se faire, une mesure est réalisée sur un matériau dont la section efficace est connue, en particulier le plexiglas et la calibration avec la section efficace de l'échantillon étudié est ensuite réalisée.
- Une fois cette calibration de la section efficace, l'intensité corrigée peut alors être calculée

$$I_{corr} = \frac{\frac{I_{ech}}{Tr_{ech}e_{ech}} - \frac{I_{ref}}{Tr_{ref}e_{ref}}}{\frac{I_{plexi}}{Tr_{plexi}e_{plexi}} - \frac{I_{vide}}{Tr_{vide}}}$$

L'évolution de l'intensité corrigée est ensuite déterminée en fonction du vecteur d'ondes (q).

- Pour affiner la courbe, il convient si la nécessité se présente de retrancher le bruit de fond et d'ajuster l'intensité corrigée. En effet, dans le domaine des grands angles, soit le domaine du spectre de diffusion pour lequel $qR \gg 1$, R étant la taille caractéristique des hétérogénéités à caractériser, si l'intensité corrigée tend vers une valeur minimale à grand angle, cette valeur correspond au bruit de fond. Dans ce domaine de valeurs de q , l'évolution de l'intensité suit une approximation de Porod, c'est-à-dire un comportement asymptotique en q^{-4} . Pour évaluer le bruit de fond, il faut donc tracer Iq^4 vs q^4 , nous obtenons une variation linéaire à grand angle dont la pente est le bruit de fond. Les intensités brutes peuvent être corrigées du bruit de fond et de la dépendance en q^{-4} initiale selon la relation suivante:

$$I_{corrfin} = I_{corr} - \frac{A}{q^4} - Bdf$$

Où A représente une constante et Bdf le bruit de fond.

L'évolution de l'intensité en fonction du vecteur d'onde obtenue après la correction du bruit de fond sera comparée à différents modèles afin de déterminer les caractéristiques

du système étudié (**Figure II-50**) et les caractéristiques géométriques et volumiques des particules étudiées (rayon, fraction volumique, distance interparticulaires...) (voir chapitre III matériaux pour les aspects théoriques).

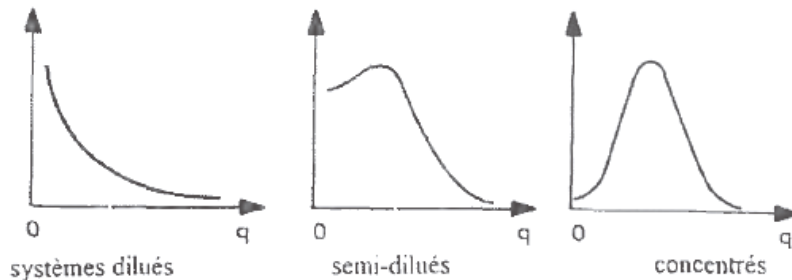


Figure II-50 : Evolution de la courbe de diffusion en fonction de la concentration en particules et des interférences interparticulaires.

Cas pratique d'un système semi – dilué : précipités γ' en épitaxie dans une matrice austénitique γ

La diffusion des neutrons par la matière est caractérisée par deux types d'interactions :

- l'interaction nucléaire résultant de la réaction entre le neutron et le noyau de l'atome de matière est caractérisée par le paramètre b : la longueur d'onde de l'atome. Ce paramètre représente la portée des interactions entre les neutrons incidents et les noyaux de l'atome et correspond à l'amplitude de l'onde neutronique diffusée par les noyaux de l'atome. b varie d'un élément à l'autre mais le caractère quasi-ponctuel de l'interaction le rend indépendant du vecteur de diffusion q .
- l'interaction magnétique résultant de l'interaction entre le moment cinétique de rotation sur lui-même (spin nucléaire s) et celui de l'atome dépendant du spin des électrons des couches non totalement remplies. Cette interaction est de nature électronique et induit un facteur de forme magnétique dépendant du vecteur d'onde q , contrairement à une interaction nucléaire.

Lorsque le matériau étudié possède des propriétés ferromagnétiques « marquées » (exemple des aciers martensitiques), la contribution de l'interaction magnétique sur la portée des interactions entre le faisceau incident et l'atome est non négligeable puisqu'elle s'ajoute à celle de l'interaction nucléaire.

Dans ce cas précis, l'acier à durcissement structural dont les précipités γ' sont caractérisés par cette technique est constitué d'une matrice non ferromagnétique et donc, la contribution de l'interaction magnétique reste négligeable devant les interactions nucléaires. Les calculs d'intensité proposés ci-dessous ne prennent en compte que la longueur d'onde b résultant des interactions nucléaires.

Aspects théoriques

La théorie de Porod permet d'extraire la fraction volumique des précipités de la relation suivante :

$$Q = \int_0^{\infty} s(q) q^2 dq = 2\pi^2 \Delta\rho^2 f_p (1 - f_p)$$

Q : Intensité diffusée

f_p : fraction volumique de précipités

S(q) : intensité diffusée, par unité de volume

$\Delta\rho_2$: contraste entre matrice et précipités calculé comme suit :

$$\Delta\rho_2 = \left(\frac{b_m}{v_{atm}} - \frac{b_p}{v_{atp}} \right)$$

b_m ou b_p = longueur de diffusion moyenne dans la matrice ou dans les précipités.

v_{atm} ou v_{atp} = volume atomique moyen dans la matrice ou dans les précipités matrice = γ et précipités = γ' Ni₃Ti

Pour calculer la surface totale des précipités, soit le nombre de précipités par la surface d'un précipité, la formule suivante est utilisée :

$$A_p = \lim_{(q \rightarrow \infty)} s(q) q^4 = 2\pi \Delta\rho^2 S_T / V$$

Le rayon R des précipités est calculé comme suit :

$$R = \frac{3f_p}{S_T}$$

Avantages de la méthode

Les avantages de la méthode sont nombreux et bien souvent liés aux caractéristiques des particules incidentes, les neutrons. Par comparaison avec des techniques comme la diffusion de lumière et de RX, la DNPA permet d'explorer les petits domaines de vecteurs de diffusion (d'où le nom de diffusion aux petits angles). La technique permet d'étudier les précipités nanométriques. La technique offre également un meilleur contraste matrice / précipités que les RXs ou que la diffusion de lumière. Par ailleurs, l'analyse est non destructive et fournit des données quantitatives moyennées sur de larges volumes de matière (jusqu'à quelques mm³).

Inconvénients et limitations de la technique

L'inconvénient principal de la méthode réside dans la difficulté d'interprétation des résultats dans la mesure où le signal diffusé peut être la résultante de la diffusion de plusieurs populations d'objets différents présents dans l'échantillon, soit l'espace réel. Les modèles utilisés pour l'interprétation des résultats imposent des hypothèses sur la forme des objets diffusants, leur distribution de taille et leur nature chimique. Cependant, les alliages industriels réels ne sont pas idéaux et comportent plusieurs types d'inhomogénéités du point de vue de la taille, de la géométrie, ainsi que des défauts microstructuraux. Cela rend donc aléatoire et complexe l'interprétation du signal diffusé. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle la méthode est utilisée en complément de

techniques d'observation directes telle que la microscopie électronique en transmission afin de trancher quant aux caractéristiques géométriques des précipités à quantifier.

II.4.6. Conclusion sur les techniques d'analyse de la microstructure initiale

La caractérisation multiéchelle du matériau vierge est intéressante dans la mesure où elle permet d'avoir un aperçu global de la microstructure, avant d'approfondir par des techniques plus complexes de caractérisation telle que le MET et la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA). Dans le cas particulier de l'acier à durcissement structural A286, l'observation des particules au MET a permis de poser les hypothèses sur la géométrie des particules pour la quantification par DNPA. Les méthodes sont donc complémentaires.

II.5. Protocole expérimentale d'étude de la réactivité de surface.

La réactivité de surface des aciers 304 et A286 a été caractérisée en exposant des plaquettes avec deux états de surface différents de la nuance étudiée en milieu vapeur à haute température et en milieu primaire REP. Les oxydes formés sont caractérisés en MO, MEB, MET ainsi que par la Spectroscopie de Masse aux Ions Secondaires (SIMS).

Les échantillons étudiés dans la nuance A-286 sont prélevés dans le fût d'éprouvettes cyclées par fatigue oligocyclique, elles même prélevées dans des barre de diamètre Φ 30mm. Concernant la nuance 304L, le prélèvement de plaquettes parallélépipédiques (20mm X 20mm X 2mm) est effectué dans la face TL d'une tôle d'épaisseur 30mm (**Figure II-51**). L'ébauche de la totalité des échantillons a été réalisée par une technique d'usinage par électro érosion. Deux préparations de surface ont ensuite été adoptées:

- la série d'échantillons H1 qui a subi en finition un usinage par rectification à la meule dont les caractéristiques sont la rugosité Ra
- la série d'échantillons H2 qui a été polie mécaniquement. La procédure de polissage est la suivante:

- ✓ Ebauche: papiers SiC de grade 500, 800, 1200, 2400, 4000 pendant 180 s,
- ✓ Pré finition: drap + pâte diamant $3\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ pendant 180 s,
- ✓ Finition: drap + Polissage à l'Oxyde de Silicium (OPS) pendant 60 s.

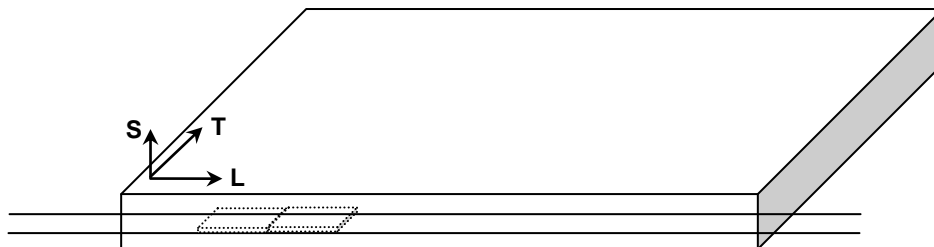


Figure II-51 : Plan de prélèvement des plaquettes au cœur de la tôle mère en 304L.

Les échantillons sont troués, et ils sont accrochés par l'intermédiaire d'un fil de Zircaloy 4 oxydé à un porte échantillon, qui est disposé dans un autoclave statique de 23 litres. Le

fil permet l'isolation électrique de la plaquette dans le milieu. Cet autoclave, localisé au SCCME / LECA à Saclay est doté de capteurs de pression et de température permettant d'évaluer respectivement la pression totale et la température dans l'autoclave, et d'une sonde Ag/Pd permettant d'évaluer la pression partielle d'H₂ dans l'autoclave.

Dans la première phase de cette étude, l'oxydation est menée en milieu vapeur à 400°C, 200 bars.

Par la suite, l'exposition au milieu REP simulé est réalisée à 340°C. La solution est constituée d'une eau pure de qualité millipore, dans laquelle sont dissous 1000 mg/L de bore sous forme d'acide borique (H₃BO₃) et 2 mg/L de lithium sous forme de lithine (LiOH). La quantité d'hydrogène dissout est équivalente à 30cc/kg. Les teneurs en pollution (chlorures, fluorures et sulfates) sont contrôlées dans la dernière eau de nettoyage de l'autoclave et dans un prélèvement du milieu après l'arrêt de l'essai. La quantité d'oxygène est de l'ordre de quelques ppb. La durée d'exposition est de 500h dans les deux milieux.

Dès que la durée d'oxydation prévue est écoulée et l'autoclave refroidi, les échantillons sont rincés à l'éthanol.

Les produits de corrosion formés à la surface de chaque échantillon sont caractérisés par une approche multi échelle au niveau de la microstructure. Cependant, les analyses chimiques menées ont apporté une information qualitative sur les espèces chimiques (oxydées ou non) présentes sous la couche d'oxyde à l'interface avec le substrat.

II.5.1. Techniques de caractérisation microstructurale

La surface des échantillons est dans un premier temps observée au microscope optique afin d'avoir une vue d'ensemble de la face oxydée et de dégager d'éventuelles zones d'oxydation préférentielle. La microscopie électronique à balayage est utilisée en complément, dans le but d'observer avec une plus grande résolution des détails visualisés au MO. La couche d'oxyde en surface a été ainsi caractérisée. Ces observations préliminaires sont souvent utiles dans le sens où elles permettent de sélectionner la zone d'observation adéquate dans laquelle seront prélevées les lames MET pour une caractérisation plus fine.

Le microscope électronique en transmission complète la démarche de caractérisation microstructurale. Cette technique apporte des informations cristallographiques et structurales, et est intéressante dans la mesure où lorsque les observations sont réalisées en coupe (dans la section transversale de l'échantillon), les différentes composantes de la couche d'oxyde sont clairement distinguées. Il s'agit de prélever une lame mince dans la coupe de l'oxyde qui est une opération complexe dans la réalisation. Une méthode de préparation des sections transverses a été effectuée au CIRIMAT et est présentée en **annexe A1**.

II.5.2. Analyse chimique : SIMS (Secondary Ions Mass Spectrometry)

Principe de la technique

La spectrométrie de masse des ions secondaires est une technique analytique de microanalyse chimique et isotopique locale permettant de déterminer la nature chimique de la surface ou des régions proches de la surface (jusqu'à 30 μm de profondeur) dans un solide.

Lorsque la surface d'un solide est bombardée par une sonde de particules, les interactions ions / matière conduisent à des émissions secondaires diverses et variées : photons, électrons, atomes, molécules neutres ou ionisées. La technique SIMS est basée sur la production **d'ions secondaires** lors de l'interaction d'un faisceau énergétique d'ions de quelques keV d'énergie (0.5 – 20 keV) avec la surface du solide. Le faisceau d'ions primaires est constitué d'ions Ar^+ , Xe^+ , O^{2+} , O^+ , Cs^+ choisis selon la nature des ions de la cible que l'on souhaite analyser et le type d'analyse souhaité.

Le principe de la technique est décrit comme suit :

- l'échantillon est bombardé, sous vide par des particules primaires de faible énergie, ce qui conduit à une pulvérisation lente de la surface du solide. Le bombardement est réalisé en balayant la surface de l'échantillon par une sonde de particules focalisée, correspondant à un courant ionique instantanée de quelques pA à quelques centaines de μA .
- Les rendements de pulvérisation étant toujours fortement supérieurs à 1, un faible flux d'ions primaires suffit à provoquer l'abrasion des couches les plus superficielles de l'échantillon. Les rendements d'ionisation étant toujours très faibles (de l'ordre de 10^{-3}), les espèces secondaires produites sont essentiellement constituées d'espèces neutres (>99%)
- Les ions émis par pulvérisation ionique secondaire peuvent être de nature monochargé, polychargé, monoatomique ou polyatomique. Ils sont extraits, collectés et filtrés selon leur rapport masse/charge dans un spectromètre de masse.
- Ils sont ensuite détectés sous forme d'intensité. Cette détection peut s'effectuer par une cage de Faraday, un multiplicateur d'électron ou une caméra CCD.

Les principaux types d'informations obtenus par l'analyse ionique, qui seront exploités dans les présents travaux, sont les suivantes :

- Un spectre de masse de la zone analysée et une analyse isotopique

L'analyse en mode statique consiste à recueillir les informations correspondant aux ions secondaires ne représentant qu'une fraction de la couche atomique pulvérisée depuis la surface de l'échantillon. Le flux intégré des particules primaires (dose) doit être bien inférieur à 10^{14} ions/ cm^2 , soit un flux très faible. La composition chimique de ces couches de surface, correspondant à la zone analysée est obtenue par spectre de masse. Ces spectres de masse sont obtenus par la classification des intensités d'ions secondaires en fonction du rapport m/e , m étant la masse de l'ion considéré et e , son degré d'ionisation. La résolution des mesures rend possible la séparation des isotopes.

- Des profils de répartition en profondeur des éléments.

Ce type d'information est obtenu en travaillant en mode d'analyse dynamique. Pour le régime dynamique, le flux d'ions utilisé est de l'ordre de 10^{15} ions/ cm^2 (bien plus

important que le flux approprié en régime statique). Les temps d'acquisition permettant d'obtenir des informations précises étant assez long, l'exposition de la surface de l'échantillon bombardée conduit à la pulvérisation de plus d'une couche atomique par seconde. La surface de l'échantillon est constamment renouvelée au cours de l'acquisition, cette érosion de la surface conduisant à la formation d'un cratère. Le bombardement d'un faisceau focalisé sur la surface permet d'obtenir une ou plusieurs images dans les plans traversés par le faisceau. Un multiplicateur d'électrons recueille les informations, à travers un diaphragme de champ disposé en sortie permettant ainsi de délimiter la zone analysée et de limiter les effets de bord (l'aire bombardée correspond à un carré de $150\mu\text{m} \times 150\mu\text{m}^2$ tandis que le diamètre du diaphragme est de 8 ou $15\mu\text{m}$). L'acquisition des données se fait de manière séquentielle pour chaque élément analysé. Ainsi, l'analyseur ionique délivre instantanément la composition chimique de la surface analysée (valeur moyenne de chaque élément sur chaque plan), et par la suite le profil de concentrations de chaque élément chimique analysé à la surface en fonction du temps. Grâce à l'érosion du matériau par le faisceau incident, le profil de tous les éléments chimiques analysés en fonction de la profondeur est accessible.

La résolution latérale de la mesure est fonction du diamètre du diaphragme utilisé (plus le diaphragme est petit et plus la résolution est améliorée) et la résolution en profondeur dépend de l'état de surface initial de l'échantillon c'est-à-dire de la rugosité de surface. Dans le meilleur des cas, elle peut valoir 200\AA .

- Images ioniques de la répartition des éléments en 2D ou 3D (cartographies)

- Imagerie ionique en mode Balayage

La surface est balayée par un faisceau d'ions primaires localisés et la détection des ions secondaires est réalisée de façon synchrone avec le balayage. Le signal détecté, à un instant t , correspond à une position précise du faisceau primaire focalisé sur la surface de l'échantillon. L'image obtenue, du même type que celle d'un MEB (Microscope Electronique à Balayage), est affichée sur un écran CRT à balayage synchrone avec une résolution latérale de $0,2\mu\text{m}$.

- Imagerie directe en mode direct

Pour ce type d'imagerie, la surface est balayée par un faisceau d'ions primaires et le faisceau d'ions secondaires est focalisé « optiquement » sur un détecteur à anode résistive (FAST RAE) connecté à un système de numérisation permettant la visualisation des images en 2D et 3D. Cette imagerie est d'autant plus intéressante qu'elle permet l'acquisition des images au fur et à mesure de l'abrasion de la surface de l'échantillon. En termes de précision, la résolution latérale est de l'ordre du micron (moins bonne qu'en mode balayage) et la résolution en profondeur moins bonne qu'en mode profil. L'acquisition des images prend cependant moins de temps qu'en mode Balayage. Un schéma de principe est proposé en *Figure II-52*.

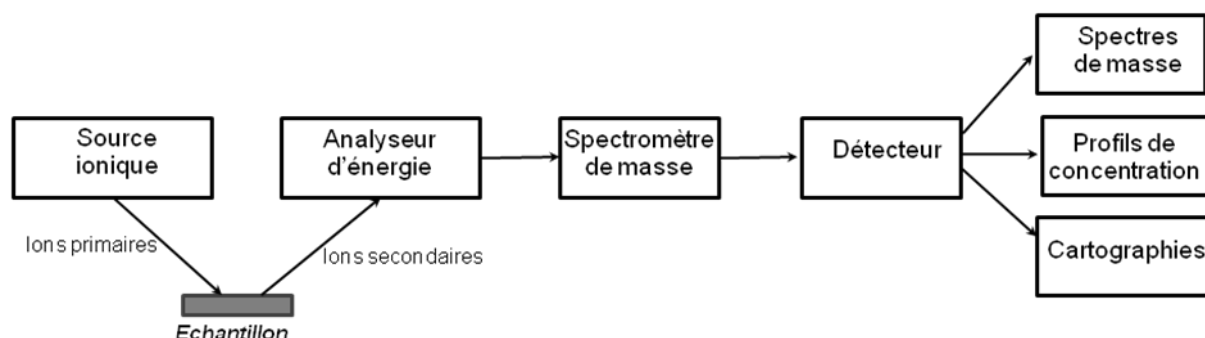


Figure II-52 : Schéma de principe de la spectroscopie de masse des ions secondaires

Le rendement peut être limité par la pulvérisation et par une préparation de surface défectueuse induisant une forte rugosité de surface. En effet les principaux éléments limitant la technique sont les suivants :

- La rugosité de surface constitue le paramètre le plus influent sur le rendement de la technique en termes de résolution en profondeur. Sur une zone à forte rugosité, la vitesse de pulvérisation est différente d'un point à l'autre, dans la mesure où le faible angle d'incidence du faisceau primaire induit un rendement de pulvérisation variant avec la position du point à la surface. Par conséquent la rugosité de la surface est évolutive durant la pulvérisation et la rugosité initiale est « gardée en mémoire » quelque soit la profondeur de la pulvérisation. Les informations recueillies sur une zone de forte rugosité initiale ne proviennent pas toutes de la même profondeur, ce qui peut entraîner des profils de concentration perturbés ou des erreurs d'interprétation quant à la localisation des interfaces oxyde / métal de base lorsque la couche d'oxyde est de dimension nanométrique ou est constituée de couches de différentes épaisseurs.

- Dans une analyse ionique secondaire, les effets de matrice sont définis comme étant la formation d'ions polyatomiques résultant de la combinaison entre des constituants de la cible et du faisceau primaire (MCs^+). La présence de ces composés modifie donc le taux d'ionisation et peut perturber les profils de profondeur ainsi que la netteté des cartographies réalisées. Dans le cas d'un bombardement sous faisceau d'ions Cs^+ , il est possible de minimiser cet effet de matrice en mettant en place la détection des ions MCs^+ ou MCs_2^+

- La résolution en profondeur de la technique peut également être dégradée par l'abrasion sélective résultant de la nature anisotrope de la plupart des matériaux. En effet, les processus de collision atomique sont perturbés par l'organisation cristallographique de la cible. Cela implique qu'il existe des directions cristallographiques « transparentes » vis-à-vis du faisceau primaire et d'autres directions « opaques » complémentaires qui correspondent à une pulvérisation efficace. D'un grain à l'autre, la vitesse de pulvérisation peut être variable en fonction de l'orientation cristallographique. Le déchaussement d'un grain par rapport à un autre conduisant à la formation de nano-marches, la résolution en profondeur peut être dégradée.

Les problèmes de résolution de la technique liés à l'état de surface sont difficilement contournables lorsque le faisceau bombarde une surface escarpée et recouverte d'oxyde. Pour s'affranchir de ces états de surface, la technique dite « de l'abrasion par la face arrière » a été mise en place au CIRIMAT. Il s'agit d'effectuer les profils de concentration des éléments à partir du métal de base (substrat) vers la couche d'oxyde, la face d'attaque du faisceau au niveau du cœur du métal étant préparée de telle manière que la rugosité de surface est améliorée (par rapport à une attaque de la face oxydée). La préparation de l'échantillon (**Figure II-53**) consiste à :

- Coller la plaquette oxydée sur un plot en laiton (oxyde contre plot)
- Polir la face libre de la plaquette de telle sorte que : i) la surface soit polie miroir b) l'épaisseur de la plaquette soit assez fine pour que les ions du faisceau primaire puissent traverser le métal de base, l'interface substrat / oxyde et la couche d'oxyde (moins de 10 μ m). Le polissage mécanique est effectué par des disques de SiC puis à l'aide de la pâte diamantée respectivement de 3 μ m et 1 μ m.
- Décoller l'échantillon, le rincer avec soin à l'éthanol et le positionner sur la grille de l'appareil par l'intermédiaire d'une plaquette en silicium pur.

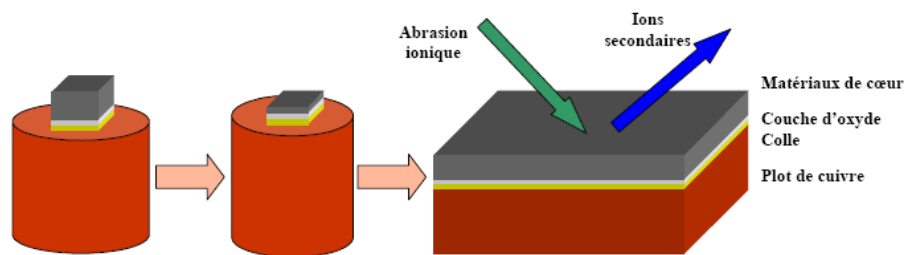


Figure II-53 : Schématisation de la Préparation des échantillons destinés au R - SIMS

Cette méthode est avantageuse dans la mesure où elle permet d'améliorer la résolution en profondeur, car la surface bombardée est plane et quasi parfaite. D'autre part, la détection de l'interface métal de base / oxyde est plus aisée grâce au suivi du signal de l'oxygène et par les informations qui peuvent être recueillies au niveau du métal de base.

Conditions expérimentales

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons à la réactivité de la surface de deux nuances (A286 et 304L) exposées en milieu primaire REP à 340°C. Le suivi de l'oxygène dans le métal de base et à l'interface métal / oxyde est réalisé, de même que les profils et cartographies d'éléments seuls, (C, N, Cr) ou associés à l'oxygène (TiO, CrO). Les analyses ont été réalisées à l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSAT) par M. Armand, à l'aide d'un instrument CAMECA IMS 4F équipé d'une électronique modifiée 6F. Les conditions expérimentales sont les mêmes pour tous les échantillons de l'étude.

Le faisceau primaire est constitué d'ions Cs⁺, choisis pour leur bon rendement de pulvérisation, pour leurs effets de matrice maîtrisés et leur propension à favoriser l'émission d'ions oxygène négatifs dû à leur électropositivité. Une zone de 150 X 150 μ m²

est bombardée par les ions primaires. La taille de zone analysée pour une cartographie en mode balayage est de 150 X 150 μm^2 tandis qu'en mode direct, la taille est définie par le diaphragme utilisé. Dans notre cas, elle est de 30 μm en surface.

II.5.3. Conclusion sur les techniques de réactivité de surface (oxydation statique).

Les techniques utilisées dans cette étude sont complémentaires et l'approche multi-échelle permet un gain de temps précieux pour la localisation des zones de prélèvement pour les méthodes de caractérisation locale telle que le MET. L'apport de la Spectrométrie des Ions Secondaires est non négligeable, dans la mesure où il contribue à l'analyse chimique précise des produits de surface obtenus après l'immersion en milieu REP et vapeur.

II.6. Localisation de la déformation plastique par fatigue oligocyclique :

Pour l'alliage A286, des essais de fatigue oligocyclique ont été menés avec les objectifs suivants :

- Dimensionnement en flambage de l'éprouvette qui sera utilisée pour les essais de pré déformation du matériau.
- Confirmation du comportement de l'acier en mettant en évidence l'adoucissement cyclique caractéristique de ce matériau.
- Pré déformation cyclique de l'acier à durcissement structural avant les essais de CSC. Cette pré-déformation devrait permettre de créer dans le matériau des bandes de localisation de la déformation plastique.

II.6.1. Dimensionnement des essais

Le principal but des essais de fatigue oligocyclique est de pré déformer l'alliage afin d'obtenir une microstructure pré définie. Cette nuance pré écrouie est ensuite testée en corrosion sous contrainte en prélevant des éprouvettes de CSC à partir des éprouvettes de fatigue oligocyclique. Le dispositif de corrosion sous contrainte impose des contraintes géométriques, et en particulier une longueur utile de l'éprouvette L_u ne dépassant pas 20 mm (la longueur totale ne devra pas excéder 100 mm). Néanmoins, les efforts de compression auxquels l'éprouvette est soumise lors du trajet de chargement peuvent engendrer des instabilités de la structure et une flexion perpendiculaire à l'axe de la sollicitation en résulterait. Ce phénomène caractérise le flambage de l'éprouvette. Les éprouvettes utilisées sont cylindriques avec un méplat au niveau de la zone de tête (*Figure II-54*). Trois longueurs utiles de fûts d'éprouvettes, 16mm, 18mm et 20mm, ont été testées afin de déterminer celle permettant d'éviter ce phénomène de flambage. Celle des trois qui respecte les contraintes dimensionnelles et mécaniques sera ainsi retenue pour les essais de fatigue oligocyclique de pré déformation.

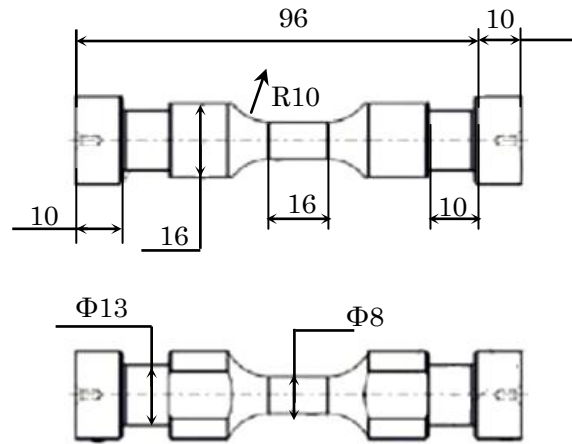


Figure II-54 : Plan de l'éprouvette de fatigue oligocyclique utilisée pour les essais de dimensionnement.

Les essais pour le dimensionnement de l'éprouvette ont été réalisés au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris.

Le dispositif expérimental est constitué d'une machine de fatigue MTS 810 dont la capacité de la cellule de force est de 100 KN. Elle est asservie en déformation et a ainsi permis de réaliser les essais de fatigue oligocyclique à déformation constante. Les essais de dimensionnement sont pilotés en déformation totale.

Les mesures de déformation ont été effectuées le long de la zone utile à l'aide d'un extensomètre à lames. Les essais sont réalisés à différentes amplitudes de déformation variant de 0,2% à 2% et à température ambiante. Le nombre de cycles maximal n'excède pas 1000 et la fréquence des essais est choisie de telle sorte que la vitesse de déformation soit constante pour tous les essais. Les fréquences sont reportées dans le **Tableau II- 3**.

Amplitude de déformation totale	Fréquence (Hz)
0,20%	0,05
0,50%	0,02
0,80%	0,0125
2%	0,0005

Tableau II- 3 : Choix des fréquences de cyclage appliquées lors des essais de fatigue en fonction de l'amplitude de la déformation totale.

L'acquisition de l'allongement et de la force appliquée sur l'éprouvette est réalisée toutes les secondes.

Une fois ces données obtenues, un dépouillement manuel permet de déterminer à la fin de l'essai les évolutions suivantes :

- Evolution de la contrainte en fonction de la déformation à chaque cycle, soit la loi de comportement de l'acier.

- Evolution de la demi-amplitude de la contrainte en fonction du nombre de cycle.

Après l'essai, ces éprouvettes pré - cyclées sont découpées, au niveau de la zone utile, en plaquettes de 1 mm d'épaisseur qui serviront de prélèvement aux lames minces de caractérisation de la microstructure de déformation au MET.

II.6.2. Pré déformation par cyclage

Les essais de fatigue oligocyclique de pré déformation du matériau ont été réalisés au SRMA (Service de Recherche de Métallographie Appliquée) au CEA Saclay à l'aide d'une machine INSTRON 8801 dotée d'une cellule de charge de 100 kN. Ces essais de pré déformation sont réalisés à déformation plastique imposée : le dispositif est asservi en déformation plastique calculée à chaque cycle à partir d'un extensomètre virtuel piloté par le logiciel de d'acquisition PROAC.

La géométrie d'éprouvette utilisée pour ces essais est présentée sur la **Figure II-55** .

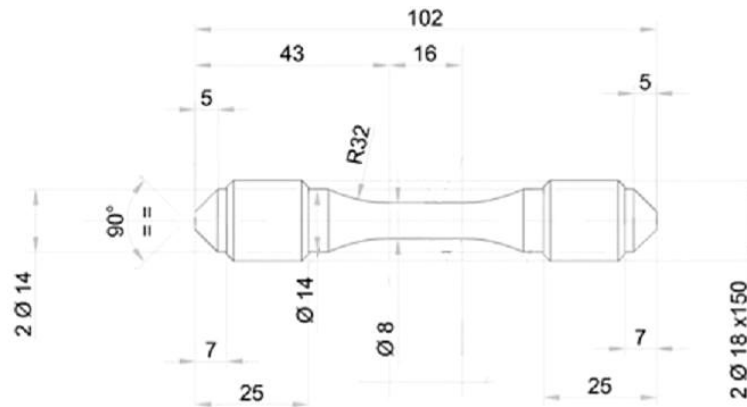


Figure II-55 : Plan de l'éprouvette de fatigue oligocyclique utilisée pour les essais de pré déformation.

Les essais de pré déformation réalisés en déformation plastique imposée et les fréquences de cyclage des essais associés sont présentés dans le **Tableau II-4**.

Amplitude de déformation plastique	Fréquence (Hz)
0,20%	0,05
0,50%	0,02
0,80%	0,0125

Tableau II-4 : Choix des fréquences de cyclage appliquées lors des essais de fatigue de pré déformation en fonction de l'amplitude de la déformation plastique imposée.

Les mesures d'allongement sont effectuées au moyen d'un extensomètre de type INSTRON apposé sur la longueur utile de l'éprouvette.

Les données relatives à la valeur de l'allongement et de la force sont récupérées à l'aide du logiciel d'acquisition. L'évolution de la force maximale appliquée sur l'éprouvette à

chaque cycle en fonction du nombre de cycles est également enregistrée. Cette fonctionnalité permet un suivi instantané de l'essai durant le cyclage.

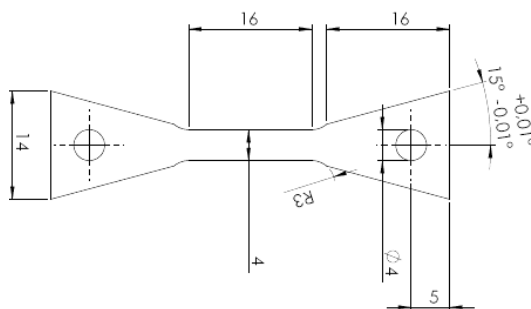
II.7. Protocole expérimentale de caractérisation de la CSC.

Dans le but de caractériser le comportement en corrosion sous contrainte de la nuance A286 et ainsi d'étudier l'influence de la microstructure (en particulier la localisation de la déformation plastique) sur la CSC, des essais de traction lente ont été menés au SCCME au CEA Saclay. Dans cette section, les conditions expérimentales des essais de traction lente sont déterminées après avoir défini le plan de prélèvement des éprouvettes.

II.7.1. Plan de prélèvement des éprouvettes de CSC

La même géométrie d'éprouvette a été utilisée pour les essais sans et avec pré-déformation par fatigue oligocyclique. Il s'agit d'éprouvettes plates de longueur utile 16mm, de 4mm de largeur et d'épaisseur 1,5mm (**Figure II-56 a**). Les éprouvettes utilisées pour caractériser le comportement en CSC (non déformées) et le rôle de la localisation de la déformation plastique (pré déformées) ont été prélevées respectivement au cœur de barreaux $\Phi 30$ vierge de déformation et au cœur des éprouvettes de fatigue oligocyclique $\Phi 8$ mm ayant été pré - cyclées. Le plan de prélèvement de ce dernier type d'éprouvette est représenté sur la **Figure II-56 b**).

a)



b)

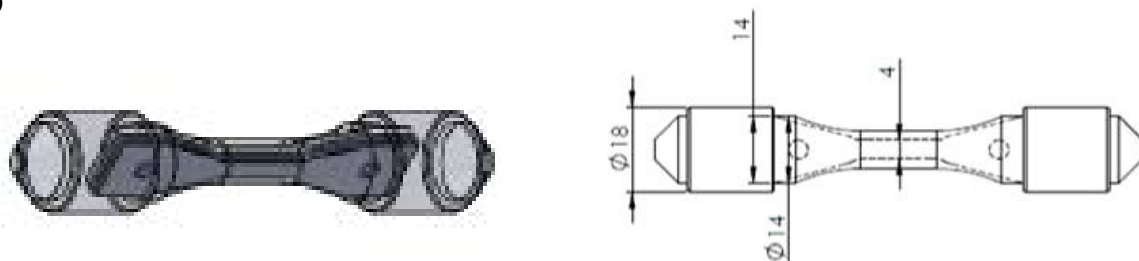


Figure II-56 : Plan de prélèvement des éprouvettes plates de traction dans les éprouvettes oligocycliques de pré déformation.

L'épaisseur initiale des éprouvettes de traction est de 1,5mm. Après usinage par électroérosion, toutes les faces des éprouvettes ont été mécaniquement polies à l'aide de papiers abrasifs de grade 600, 800, 1200, 2400 et 4000 pour atteindre une épaisseur finale de 1mm. La finition a été effectuée avec de la pâte diamant 3 μm puis 1 μm .

II.7.2. Conditions expérimentales

Les essais de CSC (traction lente) ont été conduits dans des autoclaves dits « dynamiques » associés à une machine électromécanique équipée d'une cellule de force de 100 kN. Deux autoclaves, en acier inoxydable 316L de capacité 0,7 L et 1,23 L ont été utilisés pour nos essais. Une vitesse de déformation de 8×10^{-8} /s est imposée à chaque essai. Cette vitesse résulte d'un compromis entre la durée de l'essai et une vitesse permettant une sensibilité aux phénomènes de corrosion. L'éprouvette est chargée par l'intermédiaire d'une traverse liée à un capteur de force et dont la vitesse est contrôlée par le moteur de la machine. Le dispositif ne possédant pas de techniques d'extensométrie in situ, les déplacements sont mesurés par un capteur de déplacement de type LVDT (Linear Variable Displacement Transducer) situé sur la ligne de traction hors de l'autoclave dans laquelle l'éprouvette est immergée. Le logiciel réalise l'acquisition des données brutes et enregistre les paramètres suivants : temps, force, déplacement, pression. En spécifiant la géométrie de l'éprouvette (longueur utile, section utile), la contrainte et l'allongement sont également enregistrés. Notons cependant que la force mesurée est la somme de la force réelle appliquée à l'éprouvette, ainsi que la force résultant de la pression interne engendrée à 340°C sur les trois tiges d'amarrage. La deuxième composante est soustraite lors du dépouillement afin de disposer de la force réelle appliquée sur l'éprouvette.

La solution primaire nominale est constituée d'une eau ultrapure de qualité @millipore, de 1000mg/l de bore sous forme d'acide borique H_3BO_3 , de 2mg/L de lithium sous forme de lithine LiOH et de 30cc/kg H_2O de dihydrogène dissout. Le volume de milieu introduit est calculé de telle sorte qu'en température de service, l'éprouvette soit entièrement immergée dans le milieu simulé REP, soit des volumes initiaux respectivement de 310ml et 480ml. La quantité d'hydrogène dissoute est contrôlée par l'intermédiaire d'une sonde Pd/Ag. Le milieu étant réducteur, la concentration en oxygène dissous est maintenue à quelques ppb. Pour se faire, le milieu est désoxygéné en effectuant trois bullages courts successifs (par introduction d'hydrogène pur dans l'autoclave), puis un bullage en continu pendant 1h30mn. Enfin, une surpression en hydrogène de 2,5 bars est introduite, correspondant à une concentration en hydrogène dissous de 30 cc/kg d'eau à 340°C

La propreté du milieu étant indispensable, la conductivité du milieu à température ambiante avant de démarrer un essai doit être inférieure à 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Après l'essai, le milieu est analysé en chromatographie ionique pour détecter la présence éventuelle de traces de chlorures, fluorures ou sulfates.

Les essais sont conduits jusqu'à rupture. En fin d'essai, l'éprouvette rompue est rincée à l'éthanol puis les faciès de rupture ainsi que la longueur utile sont observés au MEB.

II.8. Conclusions :

Ce chapitre a permis d'appréhender, la variété des techniques expérimentales mises en œuvre dans ces travaux. L'approche multi échelle permet d'optimiser le travail de caractérisation, en prélevant les lames MET sur les zone pré définies après les observations à l'échelle du grain (Microscopie Optique). Concernant la réactivité de surface, les analyses MET permettent de caractériser la couche d'oxyde transverse et d'en déterminer la composition mais n'apportent pas d'information quant à la pénétration de l'élément oxygène en particulier. Le MET ne permet donc pas de déterminer la présence d'éléments chimiques sous la couche d'oxyde. Ce type d'informations est apporté par les analyses chimiques SIMS qui sont donc complémentaire à la microscopie.

Les méthodes expérimentales sont donc choisies individuellement de part leur efficacité en termes de résolution et en fonction des informations attendues à l'échelle d'observation correspondante, mais également pour leur complémentarité dans un but d'optimisation des durées d'analyse.

CHAPITRE III : CARACTERISATION INITIALE DES MATERIAUX.

SOMMAIRE

III.1. Introduction.....	94
III.2. A286	94
III.2.1. Composition chimique	95
III.2.2. Microstructure	96
A. A286 brut.....	97
□ Caractéristiques de la matrice austénitique par analyse métallographique	97
□ Précipitation de carbures secondaires.....	99
B. A286 vieilli.....	102
□ Précipitation durcissante γ'	102
□ Précipitation intergranulaire	106
III.2.3. Caractérisation mécanique.....	107
III.3. 304L.....	110
III.3.1. Composition chimique	111
III.3.2. Microstructure	112
□ Caractéristiques de la matrice austénitique et de la ferrite résiduelle par analyse métallographique et EBSD	112
□ Quantification de la ferrite résiduelle	115
□ Caractérisation de la microstructure par MET.....	118
III.3.3. Caractérisation mécanique.....	119
III.4. Conclusion.....	121

III.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation des caractéristiques mécaniques et microstructurales des matériaux de l'étude. Deux nuances d'aciers austénitiques inoxydables ont été étudiées : l'acier à durcissement structural de désignation A-286 et l'acier inoxydable austénitique 304L, leurs dénominations par la norme AFNOR sont respectivement les suivantes : X4 CrNiTi 25-14-2 et X2 CrNi 18-8. Les dénominations américaines seront utilisées dans toute l'étude. Les nuances 304 et 316 sont utilisées pour la fabrication de certaines structures des internes de cuves pour les réacteurs nucléaires à eau pressurisée français, en particulier les cloisonnements et renforts de la structure en 304 et la visserie en 316 écroui. Ces nuances sont sensibles aux phénomènes d'IASCC, ce qui se traduit par une fissuration en milieu primaire des REP. De plus, l'acier 304L est sujet au gonflement résultant de l'irradiation neutronique ou la transmutation d'espèces chimiques. De fait, la nuance 304L a été retenue dans le cadre de cette étude. Lors de l'irradiation des nuances 304/316, les mécanismes de déformation plastique sont modifiés et une hétérogénéité de la déformation plastique est observée. Elle se traduit par une localisation de la déformation plastique soit dans des bandes dépourvues de défauts d'irradiation, soit dans des micromacles le long de plans de glissement préférentiels. L'intérêt pour notre étude du choix de la nuance A-286, utilisée aux Etats-Unis pour la visserie au niveau des internes de cuve, réside dans sa capacité présumée à reproduire le mode de déformation observé dans les nuances 304/316 irradiées par l'intermédiaire d'essais mécaniques de type fatigue oligocyclique. Ces nuances sont généralement utilisées dans les applications nucléaires, précisément dans les structures internes de cuve, et représentent un échantillonnage conséquent des matériaux de cuve tout en ayant une contribution précise par rapport à la problématique posée par notre étude.

Dans cette partie, la caractérisation de chacune des nuances à l'état initial a été abordée, de la composition chimique aux caractéristiques mécaniques, en passant par la caractérisation de la microstructure à l'état initial résultant des traitements thermiques classiques d'hypertrempe (et de vieillissement pour l'acier A-286).

III.2. A286

L'acier à durcissement structural A-286 est un superalliage utilisé pour les applications nécessitant des conditions sévères de fonctionnement : une forte résistance mécanique et une tenue à la corrosion à des températures atteignant 700°C. Il s'agit d'un acier inoxydable austénitique pouvant être durci par vieillissement jusqu'à de hautes valeurs de résistance mécanique. Cet alliage est également utilisé pour des applications à basse température qui requièrent un matériau ductile, non magnétique avec une bonne résistance mécanique.

Dans le cadre des applications nucléaires, l'acier A-286 est utilisé dans la fabrication d'éléments de liaisons tels des boulons et des vis des structures internes de réacteurs à eau légère (REP et REB), pour des expositions à des températures variant de 300 à

370°C. Cependant les centrales françaises n'utilisent pas cette nuance d'acier en matière de visserie lui préférant l'acier inoxydable 316L écroui.

Son domaine d'utilisation s'élargit à l'industrie automobile et à l'aéronautique.

III.2.1. Composition chimique

L'analyse de la composition chimique a été réalisée par deux techniques complémentaires :

ICP-AES (Perkin-Elmer Optima 2000) pour la détermination des éléments majeurs et la spectroscopie de masse par décharge lumineuse (GDMS) pour les éléments mineurs.

Les résultats sur l'acier A286 sont présentés dans le **Tableau III-5**. La composition de la nuance déterminée par le fournisseur (A-286_Ugine) est également présentée, ainsi que la composition de la nuance de la thèse de Marylène Savoie (A-286 Msavoie) obtenue par GDMS (tous les éléments) (Savoie 2007).

Nuance	Pb	W	Zr	S	P	C	B	Mg	N	Co	Si	Cu	V	Mo	Mn	Ti	Ni	Cr	Fe
A286_Q912	3ppm	0,02	<1ppm	0,002	<0,01	0,025	-	0,008	-	0,09	0,48	0,10	0,23	1,01	1,5	2,02	25,2	14,2	Bal
A286_Ugine	-	-	-	-	-	0,035	-	-	-	-	-	0,16	0,3	1,24	1,69	2,19	25,4	14,4	Bal
A286 Msavoie	-	-	-	<0,001	0,02	0,04	-	-	-	0,08	0,10	0,14	0,29	1,18	1,55	1,97	25	14,1	Bal
Spécification AISI	-	-	-	<0,03	<0,045	<0,03	-	-	-	-	<1	-	-	<2	-	-	8 - 12	18 - 20	-
Spécification RCCM-	-	-	-	<0,03	<0,04	<0,03	-	-	-	-	<1	<1	-	<2	-	-	-	-	-

Tableau III-5 : Composition chimique, en pourcentage atomique, de la nuance A-286 de l'étude et celle de la thèse de MS (Savoie 2007) et spécifications.

La nuance utilisée dans l'étude (A286_Q912) est conforme à la spécification RCC-M220 (**R**ègles de **C**onception et de **C**onstructions applicables aux **M**atériels **M**écaniques des îlots nucléaires des réacteurs à eau). Les teneurs en nickel et chrome, respectivement de 25,5% et 14,2 % en masse, sont relativement importantes par rapport aux aciers inoxydables classiques qui sont respectivement de 10% pour le Ni et 18% pour le Cr. Le chrome contribue à la résistance du matériau à la corrosion en lui conférant le caractère inoxydable tandis que le nickel, élément γ - gène, stabilise la structure austénitique. Le **carbone** appartient également à la classe des éléments γ - gène stabilisant la phase γ . Cependant, la solubilité limitée de cet élément dans la maille cubique face centrée lors du refroidissement conduit à sa précipitation à température ambiante sous forme de carbures.

Le **titane**, élément α - gène est également en quantité non négligeable (2%) et forme par précipitation des carbures et carbonitride de titane.

Le **molybdène** augmente la résistance du matériau, par durcissement de la solution solide, ou par son action directe sur l'énergie de faute d'empilement tandis que le **manganèse** stabilise l'austénite à température ambiante.

Par ailleurs, la différence de composition par rapport à la nuance de référence de l'étude de Marylène Savoie (Savoie 2007) se situe au niveau de la teneur en **silicium** qui est pratiquement cinq fois plus importante dans la nuance A-286_Q912. Cela impacte l'énergie de faute d'empilement (EDE) de l'acier (*Tableau III-6*) et par conséquent induit une variation plus ou moins sensible en terme de microstructures de déformation sur les deux nuances. En effet, rappelons que l'énergie de faute d'empilement varie avec la température (Lecroisey and Pineau 1972). Une faible énergie de faute conduit à une importante dissociation des dislocations partielles résultant en un glissement planaire favorisé et à une propension plus marquée de la déformation localisée dans les bandes de glissement. Elle est estimée par la formule suivante (Lacombe and Béranger 1990) :

$$\text{EDE (mJ/m}^2\text{)} = 25,7 + 2(\%\text{Ni}) + 410(\%\text{C}) + 0,9 (\%\text{Cr}) - 77(\%\text{N}) - 13(\%\text{Si}) - 1,2(\%\text{Mn}) \quad (1)$$

<i>Nuance</i>	<i>EDE (mJ/m²)</i>
A286_Q912	66
A286 MSavoie	76

Tableau III-6 : Valeur l'énergie de faute d'empilement pour les nuances A-286.

Les ordres de grandeur de l'EDE des deux nuances sont similaires, en comparaison avec les nuances des séries 300 (~10 mJ/m²), ou de l'aluminium (~200 mJ/m²). Cependant, l'étude de Jiao (Jiao and Was 2008) sur l'influence du mode de déformation sur la CSC d'aciers inoxydables en milieu oxydant a montré que le dopage en silicium contribue à réduire l'EDE de l'acier (27,5 mJ/m² pour la nuance dopée en silicium contre 40,5 mJ/m² pour celle de référence) tandis que le dopage en nickel et chrome l'augmente (59,7 mJ/m²). Les variations de l'EDE sont faibles (entre 10 et 20 mJ/m²) entre ces nuances dopées, mais Jiao a montré une différence de sensibilité à l'IASCC en milieu oxydant d'une nuance à l'autre et il apparaît que la susceptibilité à l'IASCC est d'autant plus importante que l'EDE est faible. Il nous faut donc tenir compte de cette différence d'EDE de 10mJ/m² entre la nuance A-286 de l'étude de MS et celle utilisée dans les présents travaux.

III.2.2. Microstructure

La microstructure de la nuance brute hypereutectée (mise en solution à 930°C pendant 1h30 suivie d'un refroidissement rapide dans un mélange eau + éthanol + azote liquide) est caractérisée dans un premier temps (A-286 brut) La microstructure de la nuance hypereutectée ayant subi un recuit de 670°C pendant 50h puis refroidi à l'air est ensuite présentée (A-286 vieilli).

A. A286 brut

Avant de décrire la microstructure à l'échelle microscopique, les caractéristiques des grains austénitiques de la matrice sont déterminées par une analyse métallographique combinée à une étude de la désorientation intergranulaire par EBSD.

➤ Caractéristiques de la matrice austénitique par analyse métallographique

L'analyse métallographique a montré que la taille moyenne des grains γ de la nuance est de **15 μm** (moyenne effectuée sur un échantillon de 850 grains) par la statistique de Kolmogorov Smirnov (Chèze 2002). L'histogramme de distribution des tailles de grain indique que les grains dont le diamètre n'excède pas 20 μm représentent 70% de l'échantillonnage (*Figure III-57*).

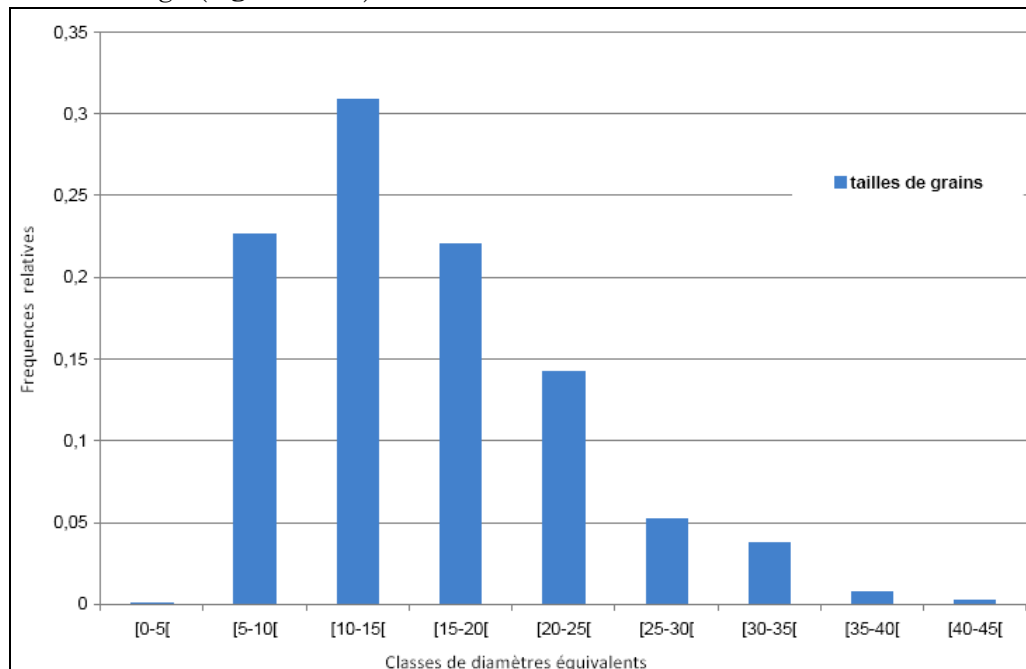


Figure III-57 : Histogramme de distribution de la taille de grain sur un échantillonnage de la nuance A-286 hypertrempee.

Caractéristiques de la matrice austénitique par EBSD

La cartographie ipf (inverse pole figure) d'orientation est représentée sur la *Figure III-58 a*). Les grains de direction cristallographique $\langle 111 \rangle$ parallèles ou proches de la direction normale de la cartographie sont colorés en bleu, ceux de direction $\langle 001 \rangle$ et $\langle 101 \rangle$ respectivement en rouge et vert. A première vue, il ne semble pas y avoir d'orientation privilégiée des grains dans cet échantillon.

L'analyse EBSD a permis de déterminer la distribution de désorientation entre les grains adjacents (*Figure III-58 b*)). Il en ressort que les grains sont fortement désorientés car les grains de désorientation angulaires proche de 60° sont majoritaires par rapport à la totalité des grains (16%). La nuance ne présente pas d'orientation cristallographique

dominante ; elle est donc non texturée. Elle est peu maculée par rapport aux nuances de type 304L / 316L, seulement 18 % de la totalité des joints identifiés dans l'échantillon sont des joints spéciaux $\Sigma 3$ de désorientation 60° le long des plans $\langle 111 \rangle$ contre environ 40% pour les aciers 304L et 316L (Cisse 2009).

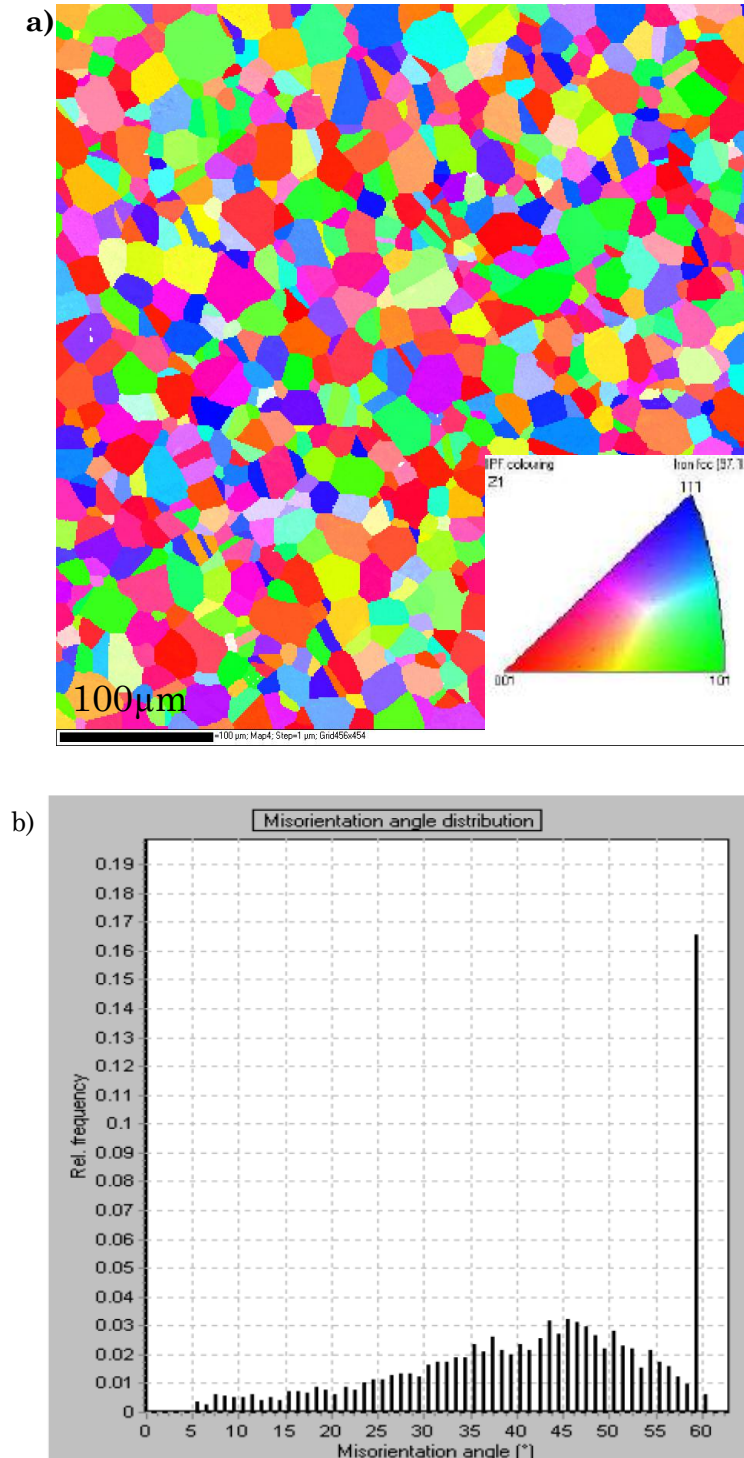


Figure III-58 : a) Cartographie IPF d'orientation de la nuance A-286 vieillie. Pas de déplacement $1\mu\text{m}$. b) Distribution d'angles de désorientation entre grains adjacents. Les joints $\Sigma 3$, représentatives des macles, sont caractérisés par une désorientation intergranulaire de $60^\circ \pm 3^\circ$.

La matrice est constituée d'une solution solide austénitique γ d'éléments d'alliage dans le nickel. L'austénite a une structure cubique face centrée, compacte, de paramètre de maille $a = 3,595 \text{ \AA}$. Le taux de carbone étant très bas dans l'alliage et la teneur en éléments d'addition importante (en particulier les éléments α - gènes), la teneur minimale en nickel permettant la stabilisation de la matrice austénitique est de **25%** (Brown and Muzyka 1987). Le ratio nickel – fer détermine le prix de revient de l'alliage. Ainsi, le fer améliore les coûts de l'alliage ainsi que la forgeabilité du matériau. Le **chrome** et le **molybdène** sont des éléments durcissant la solution solide par expansion du paramètre de maille de l'austénite. Leur présence réduit également la solubilité dans la matrice des éléments d'addition (Ti, Al, Co) précipitant à température ambiante. Le **chrome** améliore par ailleurs la résistance à la corrosion de l'alliage.

➤ Précipitation de carbures secondaires

Certains éléments tels que le chrome et le titane sont en sursaturation dans la matrice austénitique car ils ne sont pas solubles dans la solution solide γ . La mise en solution entre 900 et 1000°C avant tout traitement de vieillissement permet de privilégier la phase austénitique et de retarder au maximum cette précipitation. Néanmoins, malgré l'hypertrempe, une faible précipitation subsiste.

A l'aide de la microscopie électronique en transmission (MET), trois types de précipités ont été caractérisés :

✓ Carbonitrures de titane (Ti(C, N))

Ces phases de forme ovoïde sont souvent présentes aux joints triples avec des dimensions pouvant aller jusqu'à **3 μm** . Les analyses EDX ont révélé une composition chimique riche en titane. Deux diffractions électroniques ont pu être réalisées sur les précipités de la **Figure III-59** respectivement suivant les axes de zone [114] et [001]. L'indexation de ces deux diagrammes a permis de conclure que le précipité est un carbonitrure de titane. C'est une phase de structure cristallographique cubique face centrée, appartenant au groupe d'espace Fm3m et dont le paramètre de maille est $a = 4,32 \text{ \AA}$ (TiC) ou $a = 4,24 \text{ \AA}$ (TiN).

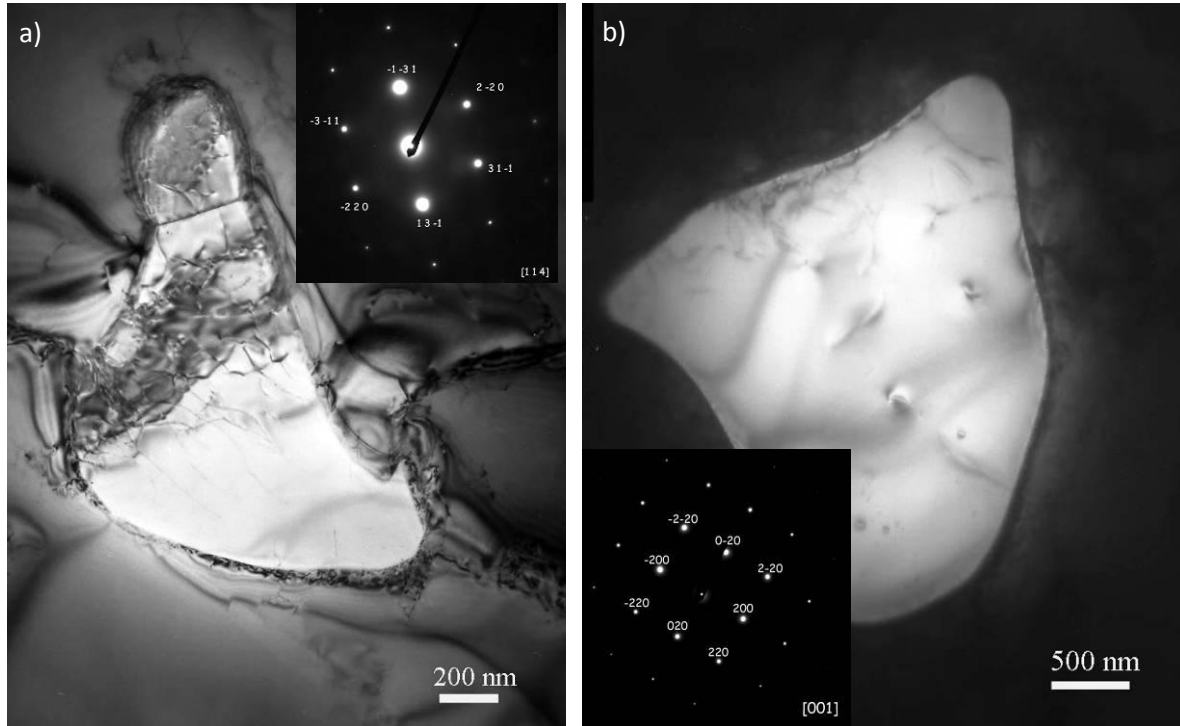


Figure III-59 : Images en champ clair des carbonitrures de titane et clichés de diffractions associés a) suivant l'axe de zone [114] b) suivant l'axe de zone [001]

Ces précipités ont déjà été observés dans ce type d'alliages. Thomas et al (Thomas and Henry 1990) trouvent une relation d'orientation cristallographique de type :

$$\{001\}_Y // \{001\}_{TiC} \text{ et } <100>_Y // <100>_{TiC}$$

✓ Carbures $C_5Fe_{11}Mo_6$

Le deuxième type de carbures observé grâce au MET a une morphologie particulière (**Figure III-4**). En effet, il est reconnaissable à sa forme rectangulaire dont les angles sont irréguliers. Ces carbures sont en majorité intragranulaires et de tailles variables pouvant aller jusqu'à 3µm.

Un diagramme de diffraction a été réalisé et est représenté sur la **Figure III-4**). Le diagramme de diffraction a été indexé suivant la maille $C_5Fe_{11}Mo_6$, figurant dans le Handbook Pearson (Villars 1997), qui est monoclinique de groupe d'espace $C2/m$, dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = 10,86 \text{ \AA}$, $b = 7,76 \text{ \AA}$ et $c = 6,56 \text{ \AA}$ avec $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$ et $\gamma = 90^\circ$. De plus, sur la **Figure III-60**, le diagramme de diffraction simulé sur le logiciel Carine du carbure de molybdène est représenté à titre de comparaison avec le diagramme de diffraction associé suivant l'axe de zone $[-102]$ (**Figure III-60**).

Les proportions mesurées par EDX sont proches de la stoechiométrie du composé et ce précipité est assimilé à un carbure de type $C_5(Fe,Ti,Cr)_{11}Mo_6$, une partie du fer pouvant être substituée par le chrome et le titane.

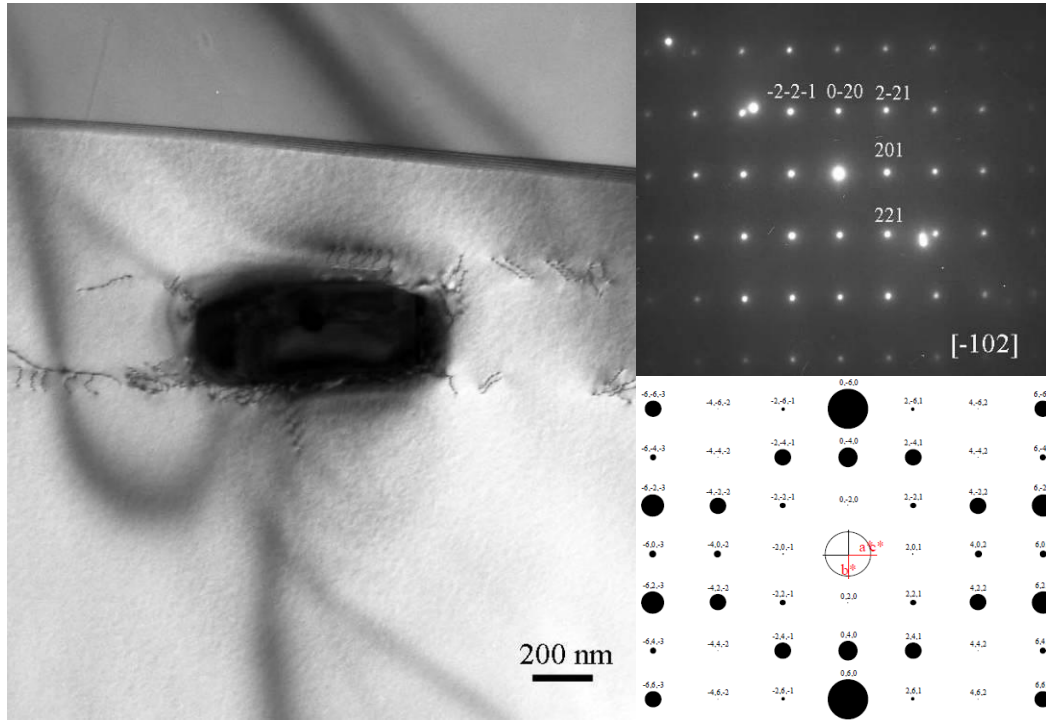


Figure III-60: a) Image en champ clair et diagramme de diffraction associé au carbure de molybdène suivant l'axe de zone $[-1\ 02]$ auquel est associé le diagramme de diffraction simulé par le logiciel Carine selon le même axe de zone.

✓ Précipités au phosphore

Des précipités de petite taille dont la composition a révélé une quantité de phosphore non négligeable sont également présents dans l'alliage (**Figure III-61**). La réponse de la matrice pour les principaux éléments chimiques telles que le fer, chrome et nickel semble être très importante, mais n'infirmes pas la présence de phosphore et de titane en excédant dans le précipité.

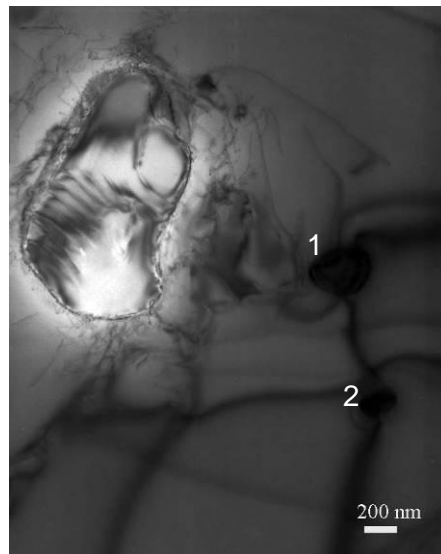


Figure III-61 : Image en champ clair de phosphorures de titane (notés 1 et 2).

En général, la taille des précipités qui sont localisés dans les grains est d'environ 300 nm. Il s'agit de phosphorures de titane. La diffraction n'a pas été réalisée compte tenu des dimensions réduites des précipités. Les précipités rencontrés (TiC, carbures de Mo et phosphorures de titane) sont présents en majorité dans le grain et sont peu présents aux joints de grains.

B. A286 vieilli

Les propriétés mécaniques de l'alliage A286 découlent principalement de la précipitation durcissante de type γ' ($\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$) cohérente avec la matrice résultant du traitement de durcissement industriel. Le traitement thermique standard le plus utilisé pour cette nuance dans le domaine du nucléaire correspond à un vieillissement de 16h à 720°C. Cependant, les travaux de thèse de MSavoie se sont intéressés aux effets du traitement de vieillissement sur la microstructure de l'alliage et sur l'analyse quantitative de la phase γ' formée lors du vieillissement. La microstructure de l'acier A-286 correspondant à des états de sous-vieillissement, de sur-vieillissement par rapport au traitement thermique standard ont été caractérisées, ainsi que le comportement en corrosion sous contrainte (CSC) de l'alliage traité dans chacune de ces conditions de vieillissement et prédéformé en fatigue oligocyclique. Il a été montré que le traitement thermique optimal correspond à un vieillissement à **670°C pendant 50h** conduisant à la formation d'une précipitation fine de la phase γ' avec des caractéristiques de densité et de taille proche de celles des boucles de Franck résultant de l'irradiation. Ce traitement thermique sera reproduit sur la nuance de notre étude. Une sensibilité de la microstructure de vieillissement à une faible variation de la composition chimique initiale pourrait néanmoins conduire à un comportement différent de notre nuance vis-à-vis de ses propriétés mécaniques.

Nous procédons à présent à la caractérisation de la nuance A-286 vieillie. Le traitement thermique est le suivant:

- hypertrempe à 930°C pendant 1h puis refroidissement dynamique à l'hélium gazeux.
- vieillissement sous vide primaire de 670°C pendant 50h suivi d'un refroidissement à température ambiante.

Pour un vieillissement de 50h à 670°C, l'étude de MS (Savoie 2007) a montré la présence dans la matrice austénitique de la phase γ' , ainsi que de précipités inter et transgranulaires identifiés grâce au MET/EDS. Ces précipités sont : des carbures de titane (TiC), des phosphorures, des sulfures ainsi qu'une phase riche en molybdène et chrome, la phase χ .

➤ Précipitation durcissante γ'

Le traitement thermique effectué sur l'A-286 entraîne la formation d'une phase durcissante γ' de composition ($\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$). La phase γ' cristallise dans une structure cubique à face centrées (groupe d'espace Pm-3m) de paramètre de maille $a = 3,57$ Angströms (*Figure III-62*).

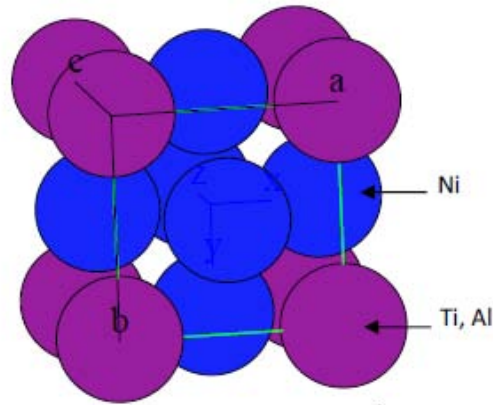


Figure III-62: Représentation de la maille de la phase γ' $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$

Le paramètre de maille augmente avec le ratio des teneurs % Ti / %Al présentes dans l'alliage (Villars 1997) . Dans le but de maintenir la cohérence entre le précipité et la matrice γ , c'est-à-dire de maintenir les paramètres de maille des deux structures quasi égaux, la teneur en titane de l'alliage doit être plus importante que celle de l'aluminium. Cependant, lorsque la teneur en titane est au moins 2 fois plus importante que la teneur en aluminium (ratio atomique Ti/Al = 2), la phase γ' est métastable et susceptible de se transformer lors de long maintien en température en une phase hexagonale stable : la phase η (Ni_3Ti)

Cette phase est hexagonale compacte de paramètres de maille $a = 5,09 \text{ \AA}$ et $c = 8,28 \text{ \AA}$ pouvant avoir une morphologie double : soit elle apparait sous forme de fines plaquettes aux joints de grain, soit sous forme cellulaire. Sous forme de plaquettes, la phase η précipite dans les plans $\{111\}$ de la phase γ , avec la relation d'orientation suivante, en position de Widmanstätten :

$$\{111\}_{\gamma} // (0001)_{\eta} \text{ et } \langle 110 \rangle_{\gamma} // [1210]_{\eta}$$

La phase η est réputée fragilisante pour le matériau et est souvent associée à une perte de ductilité (Brown and Muzyka 1987; Ross and Sims 1987). Sa formation peut être évitée en effectuant des traitements de vieillissement à une température en dessous de la ligne de solvus (ligne d'apparition du premier germe solide à 915°C) (Ross and Sims 1987) et en prônant une utilisation de l'alliage à des températures inférieures à la température de transformation $\gamma' \rightarrow \eta$. Notons enfin que le titane améliore la formation de cette phase tandis que l'aluminium la retarde.

La résistance des alliages à durcissement structural A-286 est générée en grande partie par la précipitation de la phase γ' par divers types de mécanismes de durcissement (paroi d'antiphase, Orowan) (Blanc 1990).

Du fait du faible contraste de ces précipités γ' par rapport à la matrice austénitique, ils sont difficilement décelables sur des images en champ clair. Des images en champ sombre, plus appropriées, ont donc été effectuées par sélection de la tâche de structure (1-10) correspondant à la phase γ' (**Figure III - 63b**). La phase γ' est cohérente et en épitaxie avec la matrice. Les précipités γ' apparaissent sous forme sphérique, de taille homogène et semblant uniformément repartis dans la matrice (**Figure III - 63a**).

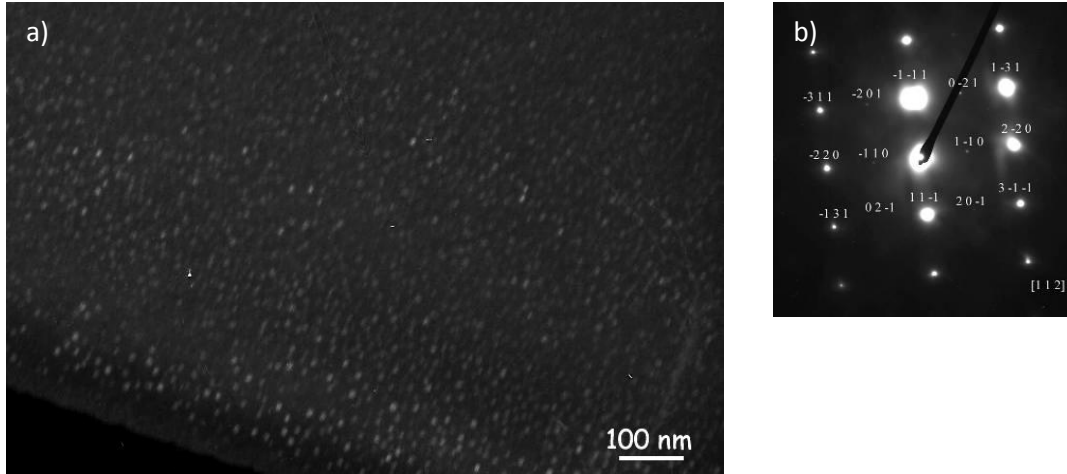


Figure III - 63 : Image en champ sombre des précipités γ' en utilisant la tache de surstructure (1-10) sur b) la diffraction électronique associée suivant l'axe de zone [112].

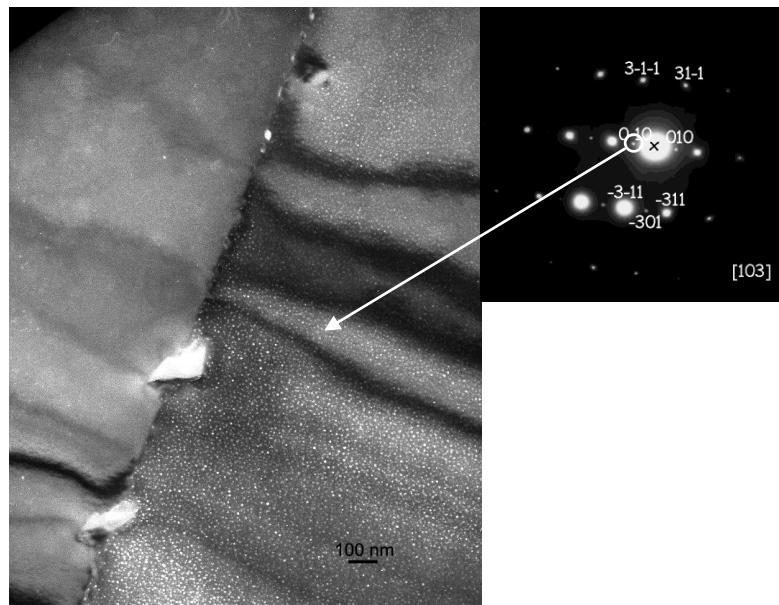


Figure III-64: Image en champ sombre des précipités γ' obtenue en utilisant la tache de surstructure (0-10) sur cliché de diffraction électronique associée suivant l'axe de zone [103]

Sur l'image en champ sombre de la **Figure III-64**, un meilleur contraste des tâches de surstructure est obtenu sur le cliché de diffraction électronique et permet ainsi de mieux visualiser les précipités γ' . De plus, on note sur l'image la présence de contours d'extinction liée à la courbure de l'échantillon.

Cependant, la mesure de la dimension des précipités est complexe en raison du faible contraste des précipités γ' par rapport à la matrice austénitique. En effectuant une mesure directe au MET, la taille moyenne obtenue pour ces précipités est de 10 nm. Cette taille de précipités a été vérifiée sur 5 lames minces issues de 3 barres différentes ayant subi les mêmes conditions de vieillissement. Les précipités étant de faible taille, ils sont difficilement détectables et une analyse statistique apparaît peu reproductible. Pour

limiter ces erreurs d'interprétation, la quantification des précipités a été réalisée par la technique DNPA (Diffusion de Neutrons aux Petits Angles) complémentaire à la caractérisation des précipités au MET (voir chapitre II sur les méthodes expérimentales).

Quantification de la précipitation γ' par DNPA

Le paramètre utilisé lors de la modélisation des intensités diffusées en DNPA est la précipitation de la phase γ' résultant du recuit d'un échantillon à 670°C pendant 50h. L'échantillon correspondant à ce traitement thermique est retenu comme échantillon de référence. A titre de comparaison, la quantification des précipités est également réalisée sur un échantillon de MSavoie prélevée dans une nuance différente de l'A-286 de notre étude.

Pour effectuer le dépouillement des données obtenues en DNPA, les hypothèses basées sur les observations MET sont émises :

- la taille des précipités est de l'ordre du nanomètre
- les précipités sont supposés sphériques

La **Figure III-65** représente le résultat de l'ajustement du logarithme népérien de l'intensité corrigée en fonction de q (vecteur de diffusion) pour les 2 échantillons testés.

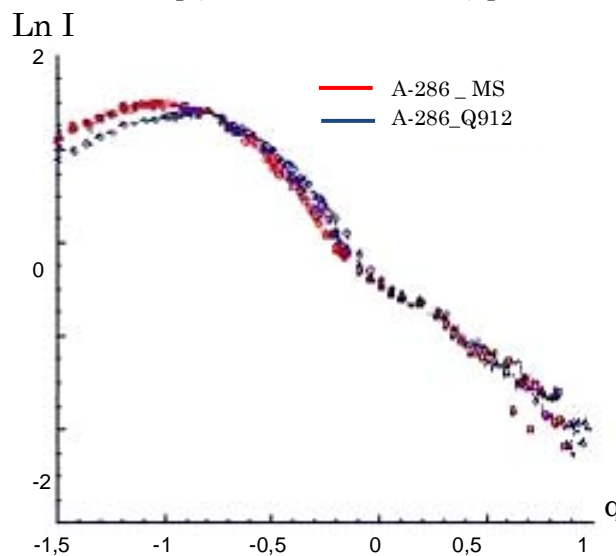


Figure III-65 : Résultats de DNPA sur l'A286 vieilli. Evolution de l'intensité corrigée en fonction du vecteur de diffusion (ajustement du logarithme népérien).

La présence d'un pic sur les profils de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion q montre la présence d'interactions entre les particules, dû à une fraction volumique de précipités importantes (induisant des corrélations spatiales entre les centres de masse des objets). Notons que la position des pics est décalée entre les deux échantillons.

Les résultats issus de la modélisation des intensités diffusées concernant les dimensions des précipités γ' (tailles, fractions volumiques et distance entre particules) pour l'échantillon de référence de notre étude et celui de l'étude antérieure sont les suivants :

- la population de précipités γ' présents dans l'échantillon de référence présente un diamètre moyen de $3,4 \text{ nm} \pm 10\%$ et une fraction volumique de $9,3 \%$. La distance interparticule est estimée à $15,3 \text{ nm} \pm 10\%$.
- la population des précipités γ' présents dans l'échantillon de MSavoie, soit une nuance différente de notre étude, présente un diamètre moyen de $5 \text{ nm} \pm 10\%$, une fraction volumique de $8,1 \%$ et une distance entre les particules qui est estimée à $18 \pm 10\% \text{ nm}$.

La taille des précipités obtenue par DPNA pour l'échantillon de MSavoie (5 nm) est en accord avec le résultat obtenu au MET par une étude statistique sur 3 grains et 192 précipités qui est de $4,6 \text{ nm}$ (Savoie 2007). Cette étude statistique est d'autant plus précise que l'échantillonnage est important. Dans le cas de notre étude, la taille des précipités est de $3,4 \text{ nm}$ (du même ordre de grandeur que la taille des précipité de MSavoie) mais est largement inférieure aux 10 nm suggérés par les estimations faites après la caractérisation MET. Cependant, comme énoncé ci-dessus, la faible taille de l'échantillonnage de précipités γ' , combiné au manque de contraste entre les précipités et la matrice ont motivé les mesures en diffraction aux neutrons. Cet écart de taille entre les deux techniques pour notre étude est donc compréhensible. Au final, la taille moyenne des précipités de l'étude de MSavoie est supérieure à celle de notre étude et cette particularité sera importante dans l'optique de l'étude de la localisation de la déformation plastique (chapitre V).

Cependant, l'accord entre les deux techniques pour la nuance de MSavoie n'est plus le même pour l'espace entre les particules et la fraction volumique qui sont respectivement de 37 nm et $0,8\%$ en volume pour l'étude statistique au MET contre 18 nm et $8,1 \%$ en volume obtenus par la diffraction aux neutrons. La limite des études statistique intervient à ce moment, car l'erreur globale commise dans ce type d'analyse prend en compte les contrastes qui ne permettent pas l'observation de tous les précipités en volume, l'erreur induite par l'œil de l'opérateur (d'un opérateur à l'autre, les précipités mesurés ne sont pas les mêmes). De plus, les difficultés à apprécier l'épaisseur des lames conduisent à surestimer les dimensions des précipités. La fraction volumique obtenue au MET apparaît donc moins précise.

En conclusion, nous travaillons donc avec les dimensions déterminées par dpna. Il faut cependant préciser qu'en valeurs relatives, la comparaison entre les deux nuances en terme de taille de précipités peut être réalisées sur la base des dimensions déterminées au MET.

Selon les résultats de la diffraction, les fractions volumiques et les distances interparticule sont quasi similaires entre notre étude ($9,3\%$ en volume et $15,3 \text{ nm}$) et celle de MS ($8,1\%$ en volume et 18 nm).

➤ Précipitation intergranulaire

Les conditions thermodynamiques établies lors du recuit de durcissement conduisent à la formation des précipités et très systématiquement aux joints de grain. La précipitation préférentielle aux joints de grain est favorisée car ces endroits sont des sites de forte désorientation et de forte énergie, l'énergie d'activation nécessaire à la

précipitation γ est plus facilement atteinte. Ces phases ne sont généralement pas désirées et une connaissance de leur impact sur la corrosion sous contrainte de ces alliages est nécessaire. Cependant peu d'études se sont intéressées à l'influence de cette précipitation de nature intergranulaire sur les phénomènes d'amorçage en CSC. Piascik a noté la présence de précipités de type carbonitrides de titane $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ très rapprochés le long des joints de grain à l'avant du front de fissure lors d'essais de CSC en milieu REP simulé d'un acier de type A286 vieilli 719°C , 16h après une hypertrempe de 900°C pendant 2h (Piascik, Monter et al. 1985). Il précise néanmoins que la présence des précipités de type TiC ne peut être la cause exclusive de la sensibilité de ce matériau à la CSC.

Le traitement de recuit participe à la précipitation de la phase γ' mais ne permet pas la remise en solution des précipités présents dans la nuance non traitée. Au contraire, aux joints de grains et dans les grains, les mêmes types de précipités sont rencontrés que ceux observés avant le vieillissement (*Figure III-66 a et b*).

Cette précipitation intergranulaire est systématique après le traitement de recuit à 670°C 50h, quelque soit la barre de prélèvement ou la lame mince étudiée au MET.

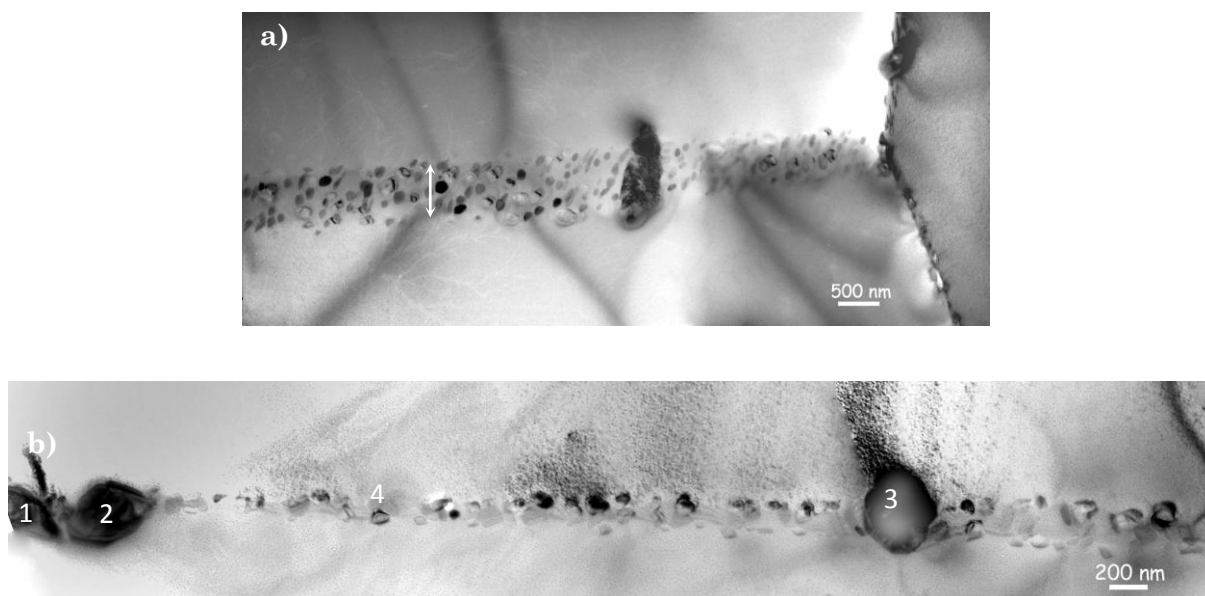


Figure III-66 : Accumulation de précipités aux joints de grain. Les précipités 1, 2, 3 sont des phosphorures de titane de composition : $\text{Ti} + 23\% \text{ at. P} + 27\% \text{ at. Fe} + 7,5\% \text{ at. Ni} + 6\% \text{ at. Cr} + 1,6\% \text{ at. Mo}$. Le précipité 4 est un carbonitride de titane (36% at. Ti).

La microstructure de la nuance A-286 brute et vieillie étant entièrement caractérisée, nous nous intéressons aux propriétés mécaniques caractéristiques de cette nuance.

III.2.3. Caractérisation mécanique

Les caractéristiques mécaniques de la nuance A286 vieillie à 670°C pendant 50h ont été déterminées par des essais de traction réalisés à température ambiante et à 340°C (température des essais de CSC) à une vitesse de déformation moyenne de $10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Les courbes de traction résultant de ces essais sont représentées en *Figure III-67* et les propriétés mécaniques résumées dans le *Tableau III-7*.

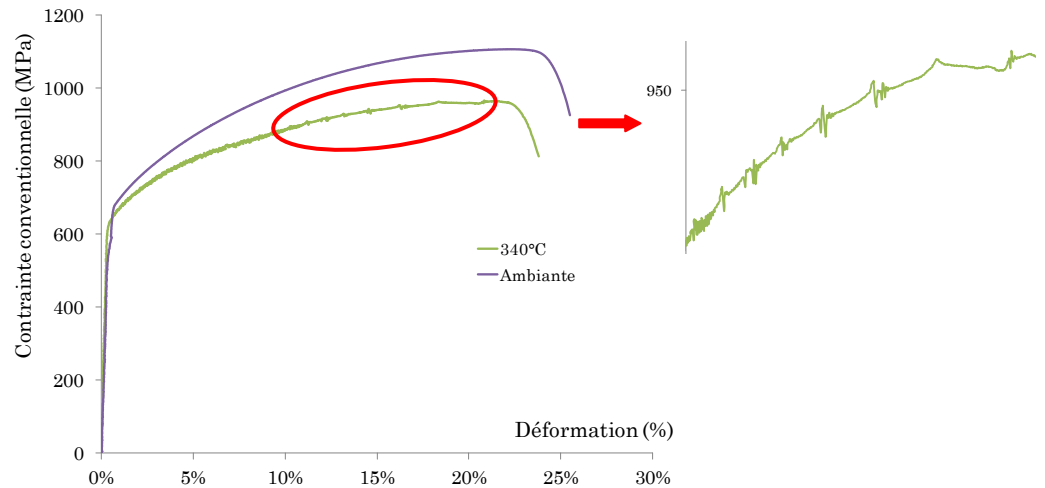


Figure III-67 : Courbes de traction nominale de l'alliage A-286 vieilli 670°C, 50h sous air, à température ambiante et à 340°C. Zoom en rouge de la zone plastique sur la courbe à 340°C

<i>Température (°C)</i>	<i>R_{p0,2%} (MPa)</i>	<i>R_m (MPa)</i>	<i>Ag (%)</i>	<i>Ar (%)</i>
25	657	1105	23	25,5
340	623	965	21	24

Tableau III-7 : Propriétés mécaniques en traction (limite conventionnelle d'élasticité, résistance à la traction, Allongement uniforme et allongement à la rupture) de l'acier A 286 vieilli à 670°C pendant 50h.

L'alliage A-286 possède de bonnes propriétés en résistance, la limite d'élasticité étant supérieure à 650 MPa et la résistance à la traction à 1100 MPa à température ambiante. Les propriétés mécaniques en résistance de l'alliage sont légèrement inférieures à 340°C. La capacité à l'écoulement est notamment fortement réduite et il convient de rappeler que les températures auxquelles sont soumis les aciers des internes de cuve varient entre 320°C et 350°C. Il faut également noter la présence d'instabilités dans la zone d'écoulement plastique sur la courbe à 340°C (voir zoom sur la **Figure III-67**). Ces instabilités caractérisent le phénomène PLC (Portevin Lechatelier) qui est un sous domaine de la zone de vieillissement dynamique, et se produisant pour certains alliages dans une gamme précise température / vitesse de déformation plastique. Ces instabilités ont été mises en évidence par de nombreux auteurs, en particulier A. Renault (Renault, Garnier et al. 2006) sur l'acier 304L et MSavoie pour la nuance A-286 (Savoie 2007). Par rapport à la nuance de MSavoie, la limite d'élasticité est légèrement supérieure à celle de notre étude (680 MPa), ainsi que la résistance à la traction (1032 MPa) à 340°C. Les propriétés mécaniques varient peu entre les deux nuances et semblent peu affectées par les variations de composition chimique entre les deux nuances.

Des mesures de dureté ont été effectuées pour les états brut et vieilli. Les profils de dureté réalisés suivant le diamètre des rondins indiquent une bonne homogénéité des propriétés mécaniques de l'alliage dans le rondin avec un léger durcissement en peau

pour les deux états (**Figure III-68**). La dureté moyenne pour la nuance hypereutectée est $Hv_{0,2} = 179 \pm 11$ tandis que celle de la nuance vieillie est $Hv_{0,2} = 329 \pm 7$.

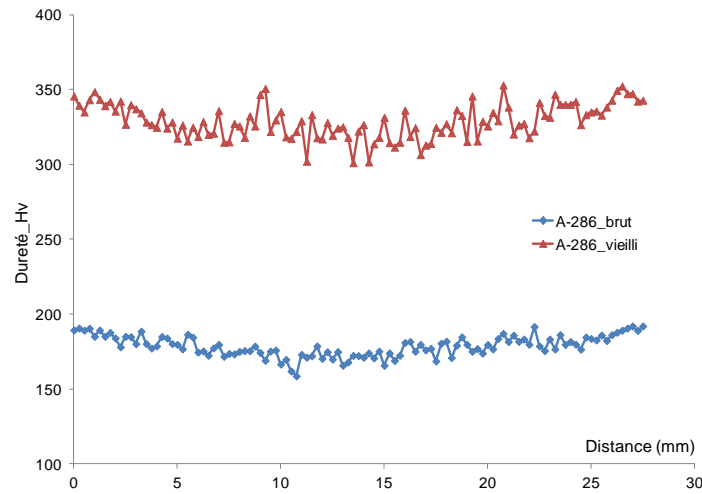


Figure III-68: Profil de dureté de la nuance A286 suivant le diamètre de la barre de la nuance brute et Vieillie.

Le vieillissement de la nuance 670°C pendant 50h induit une variation moyenne de la dureté $\Delta Hv_{0,2} = 150$ par rapport à l'état brut. Lorsque nous corrélons la variation de dureté entre les deux états et la variation de la limite d'élasticité $Rp_{0,2}$ avant et après vieillissement ($\Delta Rp_{0,2\%} = 400$ MPa), nous obtenons un rapport de l'ordre de **2,7**. Cette constante est intéressante car de nombreuses études ont établi la corrélation entre la variation de dureté résultant de l'irradiation aux neutrons de nuances d'aciers inoxydables type 304L / 316L à des gammes de températures entre 100 et 370°C et la variation de la contrainte. Il apparaît (voir **Figure III-69**) qu'il existe une relation linéaire entre ΔHv et $\Delta \sigma_y$ (la variation de contrainte d'écoulement observée avant et après irradiation). Busby et al (Busby, Hash et al. 2005) ont défini une relation de corrélation, indépendante de la composition chimique du matériau, de la température et des conditions de test :

$$\Delta \sigma_y = 3,03 \Delta H_v$$

La constante de corrélation (3,03) est proche de celle obtenue en procédant au vieillissement de notre alliage A-286 (2,7).

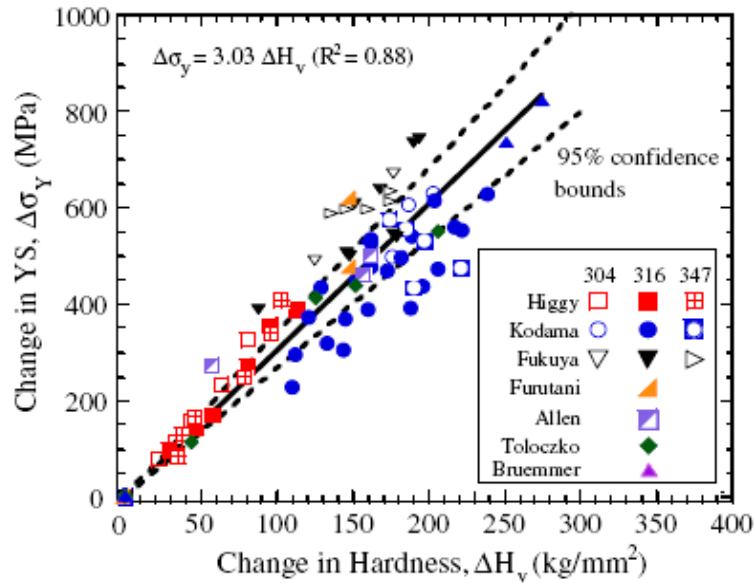


Figure III-69 : Corrélation de données expérimentales réalisées par Busby et al (Busby, Hash et al. 2005) entre la variation de la contrainte d'écoulement et la variation de la dureté induite par l'irradiation de nuances d'acier austénitiques inoxydables.

La nuance A286 ayant été totalement caractérisée, du point de vue de la métallurgie, de la microstructure et des propriétés mécaniques, la partie suivante sera dédiée au second matériau de l'étude, le 304L.

III.3. 304L

L'acier inoxydable 304 appartient à la série 300 des aciers inoxydables austénitiques de la norme AISI américaine, contenant une teneur minimale en chrome et nickel respectivement de 18 et 8% pour une teneur maximale en carbone de 0,08%. En fonction de la teneur en carbone, deux catégories de 304 existent :

- 304L (Low), la version basse de la teneur en carbone ($0,02\% \leq \%C \leq 0,05\%$)
- 304H (High) la version haute de la teneur en carbone utilisée pour des applications à très haute température

Etant l'un des alliages d'acier inoxydable les plus utilisés, l'acier 304 offre un large panel d'applications, commerciales ou industrielles. Dans le cas particulier de l'industrie du nucléaire, cet acier est largement présent dans les composantes des internes de cuves, en particulier dans l'enveloppe de cœur, les cloisons et les renforts.

A température ambiante, l'état d'équilibre pour un acier inoxydable est le mélange biphasé $\delta + \gamma$ avec la présence de carbures de type Cr_7C_3 ou Cr_{23}C_6 . La structure austénitique est obtenue en figeant la solution solide dans le domaine γ par un traitement d'hypertrempe : recuit d'austénitisation à une température comprise entre 1000 et 1100°C pendant un temps de maintien donné, qui permet la remise en solution des éléments d'alliage interstitiels et substitutionnels dans la solution solide γ suivie d'un refroidissement rapide permettant de figer la structure mise en solution.

Dans cette étude, le traitement d'hypertrempe suivant a été mis en place :

- Mise en solution de 1050°C pendant 30'
- Refroidissement dynamique à l'hélium

Le traitement thermique d'hypertrempe aura pour but d'effacer le passé thermomécanique du matériau résultant de l'élaboration de la tôle par laminage et d'éliminer toutes les contraintes résiduelles non maîtrisées.

III.3.1. Composition chimique

La composition chimique déterminée grâce aux analyses ICP-AES et GDMS de la coulée 304L_GV20 approvisionnées par le SCCME, ainsi que la composition chimique fournisseur sont données dans le *Tableau III- 8* (en pourcentage massique):

Nuance	Pb	W	Zr	S	P	C	B	Mg	N	Co	Si	Cu	V	Mo	Mn	Ti	Ni	Cr	Fe
304L_GV20	8ppm	0,035	12ppm	0,002	0,010	0,012	-	0,003	-	<0,05	0,450	0,240	0,015	0,020	1,650	<0,05	8,55	18,75	Bal
304L_GV20 fournisseur	-	-	-	0,001	0,031	0,012	-	-	0,062	-	0,420	-	-	-	1,700	-	8,50	18,18	Bal
Spécification AISI	-	-	-	<0,03	<0,045	<0,03	-	-	-	-	<1	-	-	<2	-	-	8 - 12	18 - 20	-
Spécification RCCM-	-	-	-	<0,03	<0,04	<0,03	-	-	-	-	<1	<1	-	<2	-	-	-	-	-

Tableau III- 8 : Composition chimique de la nuance de l'étude déterminée par ICP et GDMS (1^{ère} partie du tableau), de la nuance fournisseur et spécifications AISI et RCCM

Les éléments d'alliage de base dans les aciers inoxydables sont bien dans les proportions définies par la spécification. La teneur en **azote** est très contrôlée car elle confère à l'acier de bonnes qualités telles la soudabilité ou la dureté, et favorise la structure austénitique de l'acier à basse température. Elle est présente en faible quantité dans notre nuance et n'a pu être dosée car sa teneur dans l'alliage est inférieure aux limites de détection par les deux techniques utilisées dans l'étude.

L'énergie de faute d'empilement est de **23 mJ/m²**, calculée à partir de l'équation (1) est inférieure à la valeur de l'EDE de l'A286 (66 mJ/m²), ce qui suggère une propension plus marquée à la déformation planaire tandis que la déformation de l'acier à durcissement structural est régie par le glissement des dislocations parfaites dans la matrice austénitique.

La nature des phases en présence dans un acier austénitique inoxydable dépend de sa composition chimique ainsi que des teneurs relatives en éléments γ - gènes (éléments stabilisant la phase γ de structure cubique face centrée (c.f.c)) ou alphagènes (éléments favorisant la présence de la ferrite δ de structure cubique centrée). De fait, la connaissance des propriétés mécaniques des aciers inoxydables est liée à la connaissance des diagrammes d'équilibre des aciers (binaires, ternaires ou industriels à n éléments). Les notions de nickel et chrome équivalents sont définies afin d'estimer, avec l'aide d'un diagramme de Schaeffler (Blanc 1990), les phases en présence par les formules empiriques suivantes (Lacombe and Béranger 1990) :

$$(Ni)_{eq} = (\%Ni) + 0,5(\%Mn) + 21(\%C) + 11,5(\%N)$$

$$(Cr)_{eq} = (\%Cr) + 3(\%Si) + (\%Mo)$$

Dans le paragraphe suivant, les phases constitutives de la nuance estimées par le diagramme de Schaeffler seront décrites.

III.3.2. Microstructure

Les caractéristiques de la structure de la nuance à l'échelle du grain sont déterminées par une analyse métallographique associée à une analyse EBSD.

➤ Caractéristiques de la matrice austénitique et de la ferrite résiduelle par analyse métallographique et EBSD

La matrice est de structure austénitique γ classique. La teneur en éléments γ - gènes permet la constitution de cette phase stable. En effet, les transformations de phase classique spontanées de type $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ ou $\gamma \rightarrow \alpha'$ ne sont pas actives dans les plans denses, la température M_s étant de -94°C . L'étendue du domaine $M_s - M_{d30}$ est cependant de $176,5^\circ\text{C}$ ($M_s = -94^\circ\text{C}$ et $M_{d30} = 82,5^\circ\text{C}$) et suggère que cette transformation est rendue possible dans une large gamme de température (à température ambiante en l'occurrence) lorsque le matériau sera sollicité mécaniquement et que la déformation plastique cumulée critique de formation de la martensite est atteinte.

Sans sollicitations mécaniques et à température ambiante, la matrice est majoritairement austénitique.

Les analyses EBSD ont mis en évidence la présence de grains austénitiques γ de structure cubique faces centrées et de la phase ferritique δ de structure cubique simple. La cartographie IPF (inverse pole figure) d'orientation est représentée sur la **Figure III-70**.

Les grains de direction cristallographique $\langle 111 \rangle$ parallèles ou proches de la direction normale de la cartographie sont colorés en bleu, ceux de direction $\langle 001 \rangle$ et $\langle 101 \rangle$ respectivement en rouge et vert. Les grains de ferrite indexés sont représentés en noir. Les grains de ferrite δ sont de nature lamellaire et orientés suivant le sens long L correspondant à la direction de laminage de réception de la coulée GV20.

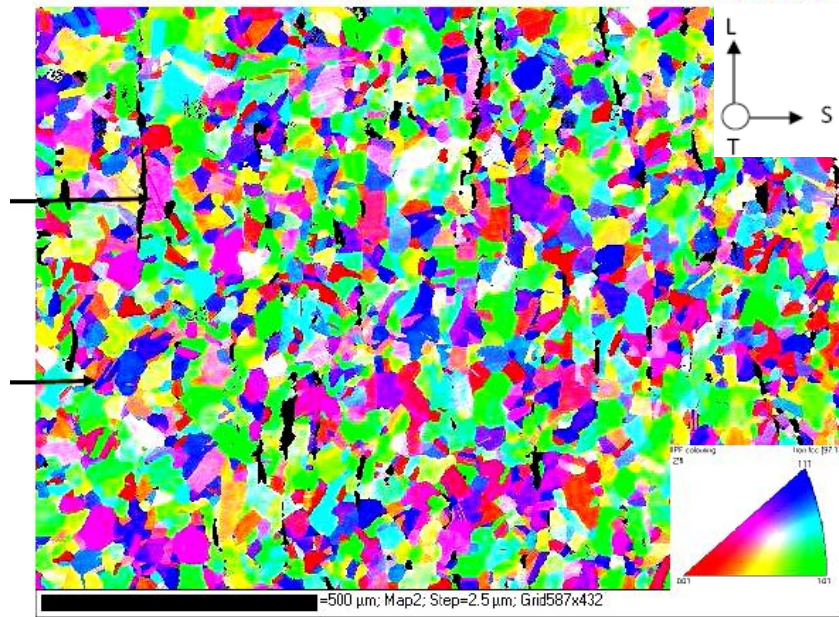


Figure III-70 : Cartographie IPF d'orientation de la nuance 304L_GV20. Pas de déplacement 2,5µm. Les deux flèches représentent la phase ferritique.

La distribution des désorientations non corrélées (deux points de mesure pris aléatoirement sur la surface observée) a été calculée (100000 tirages aléatoires) et comparée à la distribution théorique de MacKenzie pour un matériau non texturé. Il s'agit de la distribution du plus petit angle de désorientation autour d'un axe cristallographique commun de deux points choisis aléatoirement. L'échantillon étudié apparaît donc globalement **non texturé**, conformément à l'observation de la cartographie ipf.

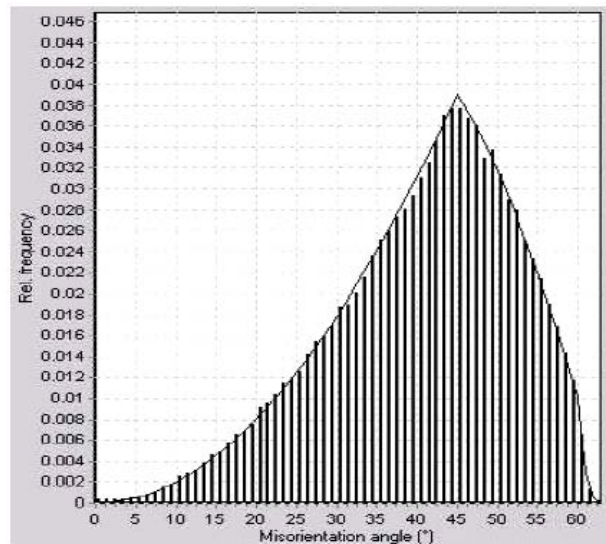


Figure III-71 : Distribution d'angles de désorientation d'un échantillon de la nuance 304L_GV20. Comparaison de la distribution théorique de McKenzie, dans le cas d'un échantillon non texturé et de l'histogramme expérimental. Ces deux distributions coïncident et cela implique une absence de texture dans notre matériau.

En considérant la ferrite δ comme étant des grains à part entière, la taille moyenne de grains, calculée sur un échantillon contenant 1040 grains, est de 27 μm . L'histogramme de la distribution de taille de grains indique que les grains de taille inférieure à 10 μm représentent 34% de la population totale (*Figure III-72*).

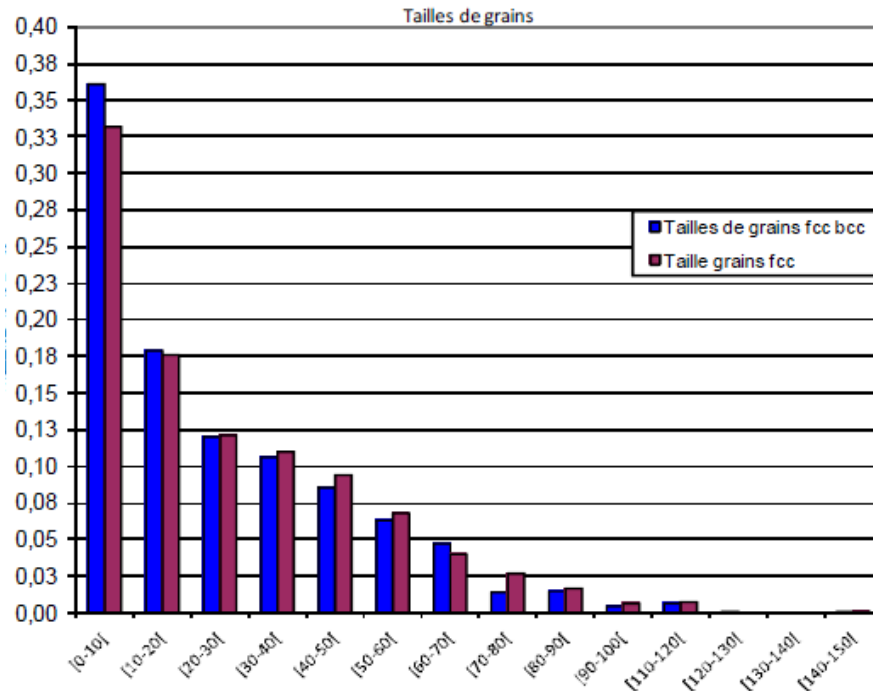


Figure III-72 : Histogramme de distribution des tailles de grain en général, et des grains γ en particulier (nuance 304L_GV20)

La proportion de ferrite est calculée par les aires relatives de chaque phase. En considérant le matériau composé des phases ferritique et austénitique uniquement, la proportion de la ferrite δ est de 2,5% (97,50% d'austénite). Les grains austénitiques sont équiaxes, à l'inverse des grains de ferrite lamellaires et orientés, suivant le sens de laminage L.

La *Figure III-73a*) représente la distribution des joints spéciaux CSL (Coincident Site Lattice) présents dans la matrice austénitique (la valeur de l'indice de coïncidence Σ en abscisse). Les joints CSL sont des joints spéciaux correspondant à la coïncidence de deux réseaux, l'indice de coïncidence Σ étant égal au rapport du volume de la maille de coïncidence sur le volume de la maille primitive. La classification des joints de grains est réalisée par le critère de Brandon, chaque type de joint étant défini par la désorientation entre deux joints adjacents et le plan du joint de grain. La déviation maximale à la coïncidence de deux grains est de 3° . Ainsi, les joints $\Sigma 3$ sont caractérisés par une désorientation intergranulaire de $60^\circ \pm 3^\circ$, la famille des plans du joint étant la famille $\langle 111 \rangle$. Ces joints identifient souvent les joints de macles de croissance qui sont caractérisés par un axe commun $\langle 111 \rangle$ et de désorientation 60° .

L'analyse quantitative révèle que les joints de grains $\Sigma 3$ représentent 42% et les joints CSL $\Sigma 9$, de plan $\langle 110 \rangle$ et d'angle de désorientation 39° près de 3% de la totalité des joints de grain détectés lors de l'analyse. Cette nuance de 304L est **fortement maclée**,

ce paramètre sera donc à prendre en considération dans les prochaines études de corrosion sous contrainte.

Concernant les joints de grains, la distribution des désorientations d'angles entre grains adjacents est représentée sur la **Figure III-73 b)**. Les grains de désorientation égale ou proche de 60° sont majoritaires (28%) tandis que ceux de faible désorientation sont négligeables. Ce dernier point est cohérent avec le critère de détection angulaire de grains de 10° .

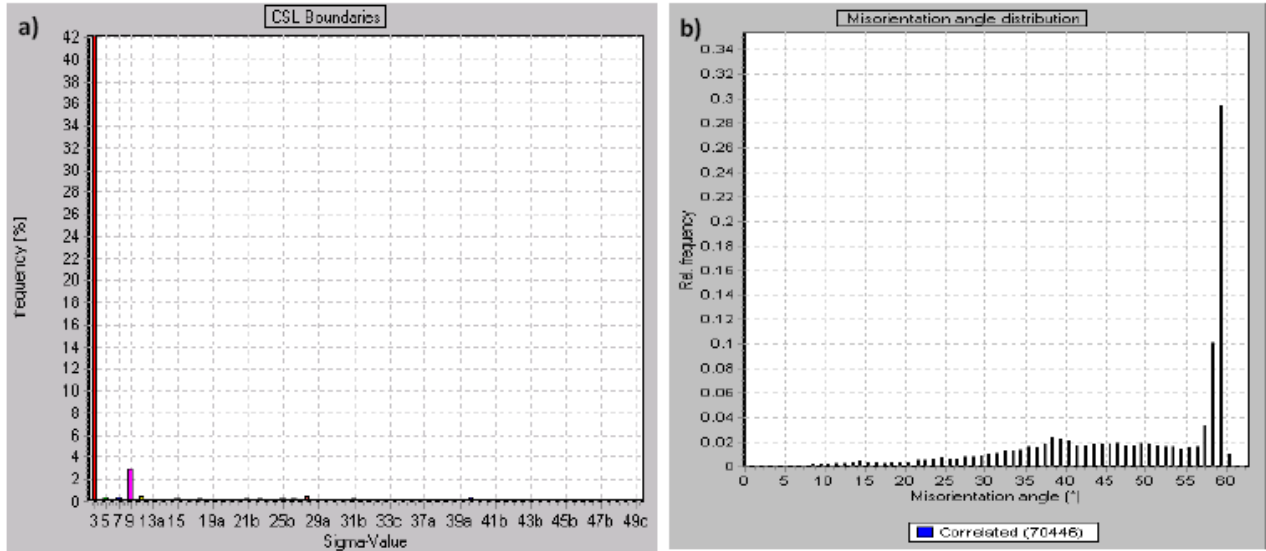


Figure III-73 : a) Distribution des joints spéciaux selon la classification de Brandon b) Distribution d'angles de désorientation entre grains adjacents.

➤ Quantification de la ferrite résiduelle

Les analyses EBSD ont donné une première estimation de la quantité de ferrite δ résiduelle, soit une proportion volumique de 2,5%. D'autres techniques de caractérisation et de quantification complémentaires ont été mises en place.

Les observations micrographiques confirment la présence de bandes de ferrite δ allongées le long de la direction de laminage (L). La répartition de la ferrite est anisotrope, la distribution étant différente d'une face à l'autre. (**Figure III- 74**).

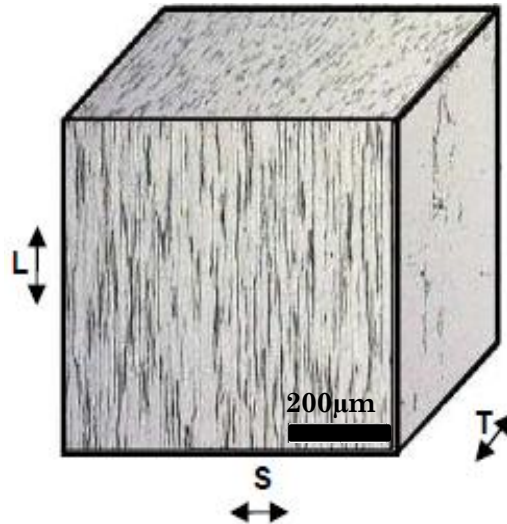


Figure III- 74 : Vue suivant 3 faces perpendiculaires aux directions métallurgiques (L, T, S) de la microstructure du 304L.

Compte tenu des teneurs respectives en équivalents de chrome et nickel et des conditions d'équilibre thermodynamique adéquates, une quantité de ferrite δ se forme dans la matrice austénitique lors du refroidissement de l'alliage. Le diagramme de Schaeffler (1990) donne une estimation, dans un premier temps, en fonction des teneurs respectives équivalentes en Ni et Cr de la phase δ .

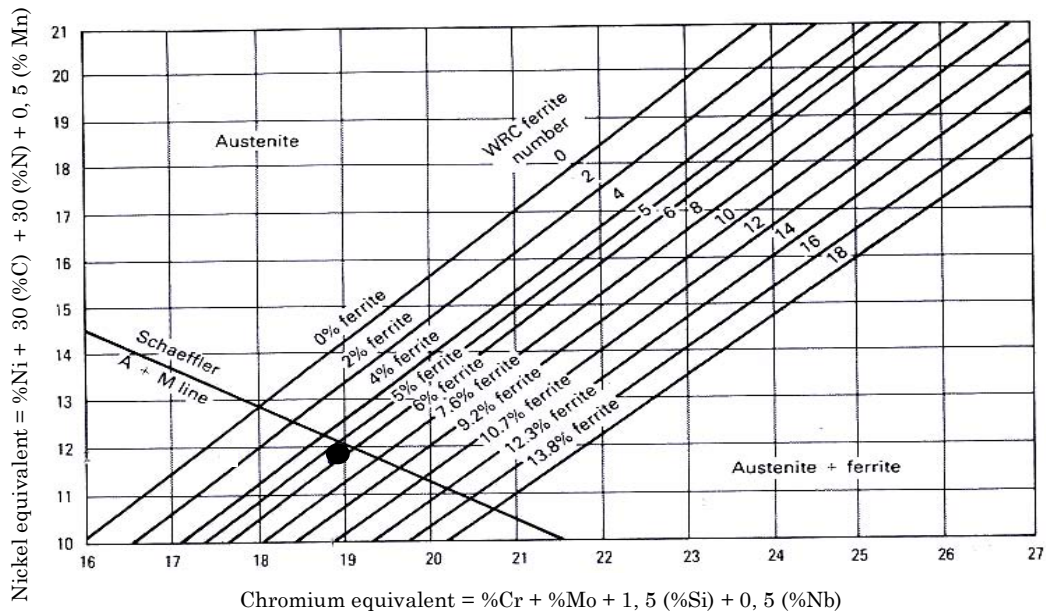


Figure III-75 : Diagramme révisé de Schaeffler estimant la quantité de ferrite (Blanc 1990). Le cercle noir indique la nuance de cette étude.

Ainsi, la coulée approvisionnée de 304L présenterait un taux moyen de ferrite d'environ **6%** (%at $Ni_{eq} = 11,8$ %at $Cr_{eq} = 18,82$), (Voir **Figure III-75**).

La présence de ferrite améliore la soudabilité et la forgeabilité de l'acier, mais elle peut également avoir un effet néfaste sur la fissuration intergranulaire. En effet, l'interface austénite/ferrite δ est la source d'hétérogénéités de déformation. La densité de dislocations présente dans l'austénite est plus importante que celle dans la ferrite, la

phase ferrite étant plus dure que l'austénite (*Figure III-76*). Les interfaces austénite/ferrite, semi cohérentes, contribuent à la génération de cavités et constituent des sites d'amorçage précoce de fissures dans la mesure où il existe une incompatibilité de déformation entre les deux phases (Czerwinski, Cho et al. 1999).

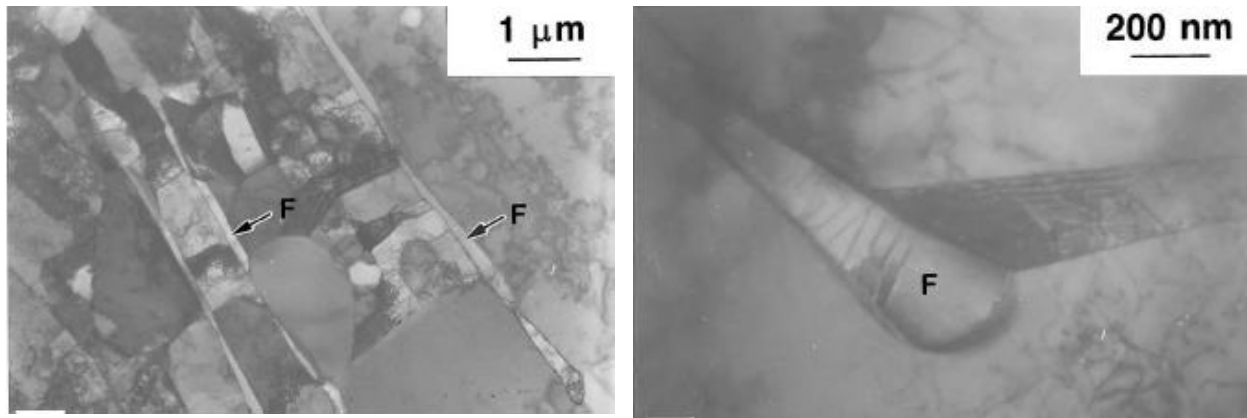


Figure III-76 : Microstructure d'une plaque en 304L (Czerwinski, Cho et al. 1999) : a) morphologie de la ferrite δ dans une matrice austénitique ; b) Concentration de dislocations au voisinage de l'interface ferrite / austénite.

Une quantification plus précise de la teneur en ferrite a été réalisée par analyse d'images à l'aide du logiciel de traitement et d'analyse d'images Visilog. Après acquisition, les images sont converties en niveaux de gris. Le seuillage permet de différencier les particules de couleur foncée de la matrice en réduisant les images de base en image binaire (*Figure III- 77*). On peut, par la suite, définir des paramètres de mesure tels que les pourcentages d'aire des particules, les dimensions et le nombre de particules. La taille de champ à chaque estimation du taux de ferrite est de l'ordre de 15 mm², soit des dimensions de 765 pixels x 549 pixels pour une image (la taille du pixel est de 6µm X 6µm). Pour chaque nuance, cette estimation est réalisée sur 2 champs non jointifs et le taux reporté est le taux de ferrite moyen. Les valeurs de seuil de niveau de gris est de 0 pour le seuil inférieur et 130 pour le seuil supérieur.

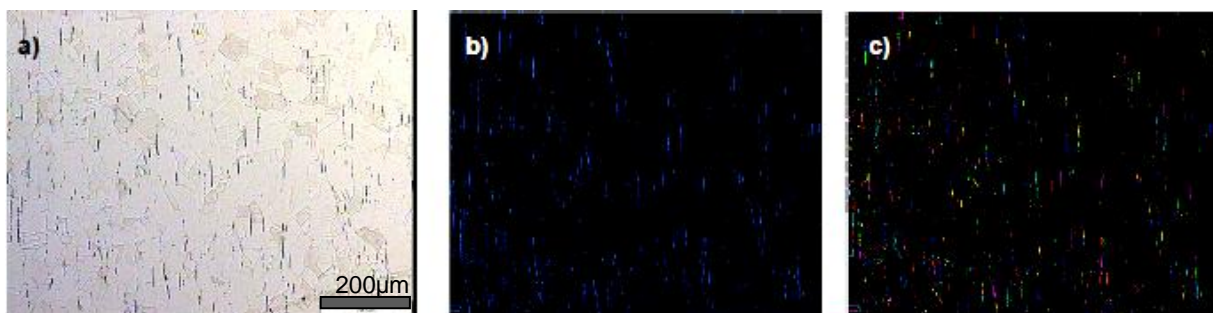


Figure III- 77 : a) Acquisition, b) binéarisation et c) seuillage d'une micrographie de l'acier inoxydable

Cette analyse révèle des teneurs de l'ordre de 8% sur la face LS, 4% sur la face ST et 1% sur la face LT. Précisons cependant que la méthode d'analyse d'images est relativement difficile à mettre en œuvre, compte tenu du seuillage peu reproductible (chute de la sensibilité au seuillage), d'un opérateur à l'autre, de la ferrite.

Ces techniques, toutes différentes mais complémentaires, indiquent que les îlots de ferrites sont de forme lamellaire, orientées dans la direction du laminage de la tôle de prélèvement soit la direction L. La proportion volumique de ferrite δ dans la matrice austénitique est comprise entre 2 et 8% selon la méthode de détermination utilisée. Ces valeurs sont en accord avec les travaux de Couvant qui indiquent un taux de ferrite δ compris entre 3 et 6% dans la matrice γ (Couvant 2003) et ceux de Maillot (Maillot 2004) dans l'intervalle [1 – 4%] sur des nuances 304L.

➤ Caractérisation de la microstructure par MET

L'acier 304L présente des grains avec des morphologies différentes soit allongée dans la matrice, soit ovale et soit sous forme d'aiguille (**Figure III-78**). La composition EDX de ces grains est différente de celle de l'austénite. Cette phase s'enrichit en chrome et en molybdène tout en perdant la moitié du nickel de la matrice austénitique. Les autres éléments chimiques restent stables, seul le rapport Ni/Cr permet de différencier ces deux phases. Cette phase est de la ferrite δ qui cristallise dans le système cubique centré de paramètre de maille $a=2,886 \text{ \AA}$. Les diagrammes de diffraction obtenus sur cette phase sont représentés sur la **Figure III-79** et permettent son identification.

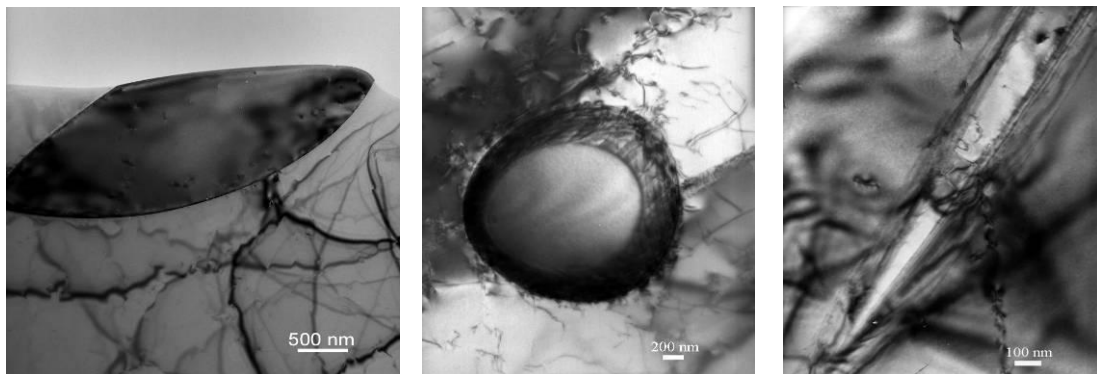


Figure III-78 : Images en champ clair de grains de ferrite présentant des morphologies différentes.

Pour la ferrite de morphologie circulaire, (**Figure III-79**) elle concentre les dislocations à son interface avec la matrice γ . En effet, la variation de résistance mécanique entre les deux phases (la ferrite étant plus dure que l'austénite) favorise une localisation des contraintes aux interfaces et constitue un site d'amorçage pour les fissures intergranulaires.

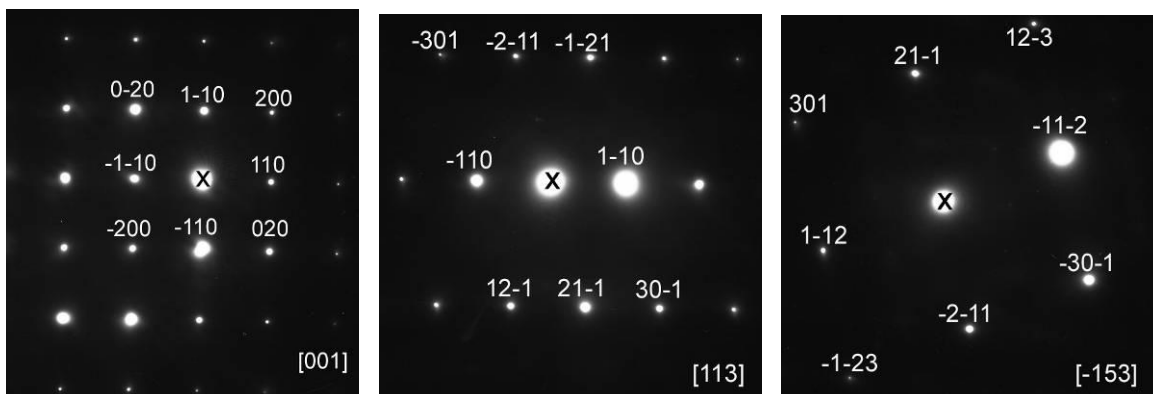


Figure III-79 : Diagrammes de diffraction de la ferrite suivant l'axe de zone [001], [113] et [-153]

III.3.3. Caractérisation mécanique

Les caractéristiques mécaniques de la nuance 304L ont été déterminées par des essais de traction simple à température ambiante et à 340°C, menés à une vitesse de déformation moyenne de $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. Les résultats sont présentés dans le **Tableau III-9**.

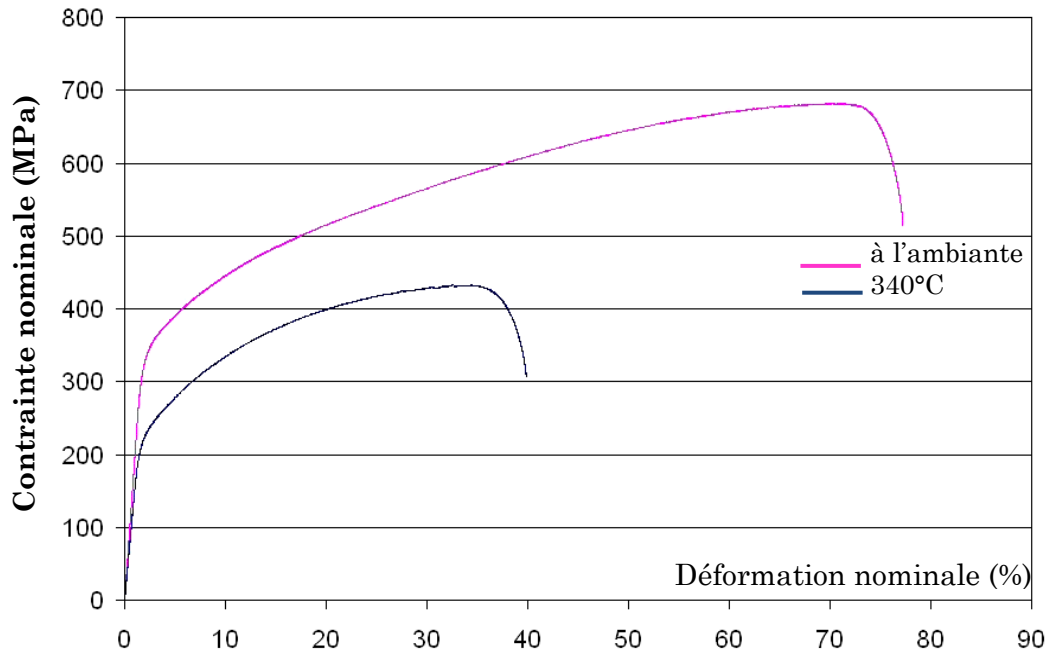


Figure III- 80 : Courbes de traction de l'alliage 304L hypotrempe, sous air, à température ambiante et à 340°C

Température (°C)	$R_{p0,2\%}$ (MPa)	R_m (MPa)	A_g (%)	A_r (%)
25	315	682	72	77
340	205	433	35	40

Tableau III- 9 : Propriétés mécaniques en traction (Limite d'élasticité conventionnelle, Résistance à la traction, Allongement uniforme, Allongement à la rupture) de l'acier 304L.

Le matériau possède de très bonnes propriétés en ductilité, ténacité et une forte capacité de durcissement par écrouissage. A contrario par rapport à la nuance A-286, les propriétés de résistance du matériau sont plus faibles, la limite d'élasticité à la température ambiante est de l'ordre de 315 MPa (contre 657 MPa pour l'acier à durcissement structural A-286). La montée en température entraîne comme pour l'A286 une dégradation nette de toutes les propriétés du matériau, comme en atteste la chute des valeurs de résistance et de ductilité à 340°C.

La dureté moyenne à l'état brut de réception de la nuance est de 187 Hv tandis que la même nuance hypotrempeée a une dureté moyenne de 186 Hv. Nous notons un faible gradient de dureté dans l'épaisseur avec les bords qui sont plus durs pour la nuance brute de réception. Le traitement thermique réalisé en laboratoire permet d'obtenir un

niveau de dureté plus faible près des faces de la plaque mais ne modifie pas globalement la valeur de la dureté moyenne la long de l'épaisseur de la plaque (**Figure III-81**).

Notons que le niveau de dureté de la nuance 304L hypertrempée est équivalent à celui de l'acier A-286 avant vieillissement. Le niveau de dureté de l'acier à durcissement structural vieilli ne devient équivalent à celui de l'acier 304L que lorsque celui-ci est irradié à des doses variant de 1 à 5 dpa.

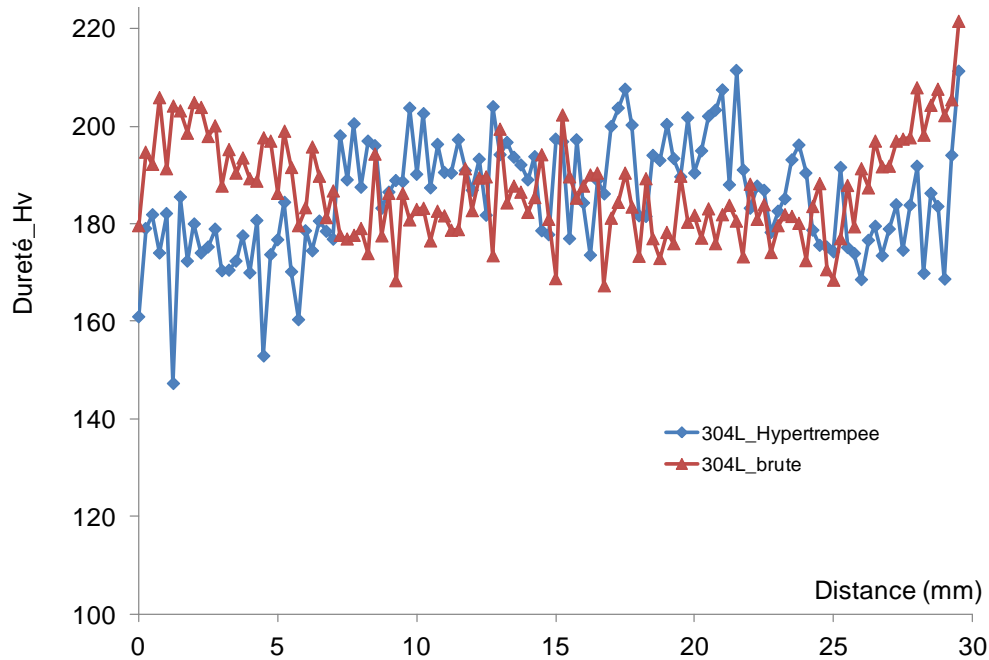


Figure III-81 : Profils de dureté suivant l'épaisseur de la tôle des nuances 304L_GV20 brute de réception et hypertrempée

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, les deux nuances de l'étude, A286 et 304L, ont été présentées et caractérisées afin de maîtriser tous les paramètres spécifiques à chaque nuance. Cette partie « caractérisation des matériaux » est la première brique de la démarche de l'étude dédiée à la localisation de la déformation plastique et son influence sur la CSC des aciers austénitiques inoxydables. En déterminant et comparant les états métallurgiques initiaux de chaque nuance, les différences de microstructures observées après une caractérisation multi échelle sont explicitées. La caractérisation mécanique de chaque nuance après le traitement thermique approprié est également une source d'information précieuse, quant aux propriétés et au comportement mécanique de chaque alliage.

La composition chimique de l'A286 est conforme aux spécifications RCCM des matériaux du nucléaire. Cependant, les teneurs en titane, molybdène sont non négligeables (2% et 1% respectivement), ce qui favorise la formation de phases secondaires de type carbures lors du retour à l'équilibre de la microstructure après le traitement de vieillissement.

La teneur en silicium de notre nuance est cinq fois plus importante que celle de l'étude de MSavoie, ce qui impacte la valeur de l'énergie de faute d'empilement (66 mJ/m^2 pour notre nuance contre 76 pour celle de MSavoie). La matrice est globalement austénitique, avec des grains de taille moyenne $15\mu\text{m}$, peu maclés (18% sur la totalité des joints de grain). Les résultats de caractérisation de la microstructure de l'acier à durcissement structural A-286 révèlent généralement une matrice austénitique γ et une précipitation plus ou moins marqué selon la nuance. A l'état brut, des carbonitrides de titane (TiN , Ti(C, N)), des carbures de chrome et de molybdène sont mis en évidence en position inter et intragranulaire. Des phosphorures sont également présents mais seulement à travers les grains. Le traitement thermique de vieillissement (670°C , 50h) conduit à la création de la phase γ' (Ni_3Ti), cohérente avec la matrice de taille de l'ordre de 3,6 nm de diamètre, en plus des précipités précédemment cités systématiquement alignés aux joints de grain. Pour les mêmes conditions de vieillissement, les mêmes caractéristiques microstructurales sont observées pour la nuance de MS, les précipités γ' étant de taille légèrement plus importante (5 nm).

Les caractéristiques mécaniques sont améliorées après le vieillissement de l'alliage, comme en atteste la dureté $\text{Hv}_{0,5}$ qui croît de 179 en moyenne à 329 après le traitement thermique. Cependant, la valeur de la dureté à l'état vieilli est du même ordre de grandeur que la dureté obtenue après irradiation des nuances de type 304/316 en milieu REP, ce qui est intéressant dans l'optique de la reproduction de la géométrie de la microstructure caractéristique des nuances 304 / 316 après irradiation aux neutrons sur la nuance A-286.

Par ailleurs, les propriétés mécaniques sont très élevées et plus proches de valeurs obtenues sur les inconels et les base nickel que sur les aciers inoxydables classiques, les valeurs de résistance à la traction atteignent à température ambiante 1100 MPa et la limite élastique 657 MPa. Ces propriétés sont cependant légèrement abaissées (la capacité d'écrouissage en particulier) à 340°C , température à laquelle les essais de CSC seront réalisés par la suite.

Dans le cas de la nuance 304L, la microstructure est caractérisée par la présence d'îlots de ferrite δ lamellaires et orientés dans le sens de la direction L de laminage. Les teneurs respectives en équivalents de chrome (éléments α -gènes) et nickel (γ -gène) favorisent la présence de cette ferrite résiduelle à l'état stable à température ambiante dans la matrice austénitique. Malgré le traitement d'hypertrempe appliquée à la nuance, la remise en solution des éléments d'alliage interstitiels et substitutionnels dans la solution solide γ n'est pas totale. Cependant, le pourcentage de grains de ferrite résiduelle est compris entre 2,5 et 6%, et affecte peu les propriétés mécaniques du matériau. En effet, la dureté du matériau est quasi identique avant et après le traitement thermique. La taille des grains est de 27 μm en moyenne et cette nuance est globalement non texturée et fortement maclée (42% sur la totalité des joints de la matrice). Nous notons que la microstructure initiale du matériau est spécifique avec la présence d'îlots de ferrite et de macles de croissance. Cette nuance possède de bonnes propriétés de ductilité (l'allongement à la rupture est de 77% à température ambiante) et une forte capacité d'écrouissage.

Dans la suite de l'étude, ces données sur la microstructure initiale des nuances sont confrontées à celles de la microstructure de déformation résultant des essais mécaniques de prédéformation. Ces essais ont pour but de créer une microstructure de déformation particulière, simulant la géométrie de la microstructure en bandes dépourvues de défauts obtenue sur les nuances 304 / 316 irradiées aux neutrons. Dans le cas de la nuance A286, des essais de fatigue oligocyclique à déformation plastique imposée sont dimensionnés afin d'atteindre cet objectif.

Dans le chapitre suivant, nous abordons la notion de réactivité de surface et d'oxydation sur la nuance 304L. La stabilité du film passif formé lors de l'exposition en milieu REP des aciers inoxydables est un élément moteur des phénomènes de corrosion. Nous nous proposons de caractériser les films de surface développés en milieu REP, ainsi que l'influence de l'état de surface sur les mécanismes de croissance.

Lire
la seconde partie
de la thèse